

N° D'ORDRE
189

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre CORNUAULT

Licencié ès-Sciences Physiques

Ingénieur Chimiste E. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE. — ÉTUDE DE LA PHASE ADSORBÉE
DE CATALYSEURS FISHER.

DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR
LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 Avril 1952 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE	Président.
R. BERNARD.....	} Examineurs.
J. COLONGE.....	

LYON
BOSC Frères
Imprimeurs-Éditeurs
42, quai Gailleton, 42

1952

N° D'ORDRE
189

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre CORNUAULT

Licencié ès-Sciences Physiques

Ingénieur Chimiste E. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE. — ÉTUDE DE LA PHASE ADSORBÉE
DE CATALYSEURS FISHER.

DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR
LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 Avril 1952 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE	Président.
R. BERNARD.....	} Examineurs
J. COLONGE.....	

LYON
BOSC Frères
Imprimeurs-Editeurs
42, quai Gailleton, 42

1952



UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyen Honoraire

M. LONGCHALBON, OLH, CG, MR, OI, +.

Professeurs Honoraires

MM. VESSIOT, Comm.LH, OI,
Membre de l'Institut.

DULAC, OLH, OI.

VANEY, ChLH, OI, +

MEUNIER L., OLH, OI.

SIRE, ChLH, OI, +.

FROMAGEOT, OI.

LOCQUIN, ChLH, OI, Corres-
pondant de l'Institut.

DE LARALBERGUE, OA.

Doyen

M. DOUIN, OLH, CG, OI.

Assesseur

M. EYRAUD, ChLH, OI.

Professeurs

MM. LONGCHALBON, OLH, CG, MR, OI, +, Minéralogie.

DOUIN, OLH, CG, OI, Botanique.

DEJARDIN, OLH, OI, Physique Générale.

SOLLAUD, ChLH, OI, Zoologie.

THIBAUD, OI, Physique atomique.

EYRAUD, ChLH, OI, Calcul différentiel et intégral.

THORAL, OI, Géologie.

DOEUVRE, OI, Chimie organique.

CORDIER, ChLH, OI, CMA, +, Physiologie.

PRETTE, ChLH, OI, Chimie industrielle.

KÜHNER, OI, Botanique.

COURTY, OA, Chimie-Physique.

MALECOT, OA, Mécanique rationnelle.

PARIS, Chimie minérale.

AUMERAS, OI, Chimie.

BERNARD, OA, Physique.

VIRET, ChLH, OI, Géologie.

COLONGE, OA, Chimie.

Maître de Conférences honoraire

M. MOURIER DES GAYETS, OI, CMA.

Maîtres de Conférences

MM. MEUNIER P., OI, Chim. biol. M^{me} CHAIX, OA, Chimie physiolog.

GILLES, OA, Botanique.

M. MENTZER, Chimie biologique.

JANIN, Physique.

WAUTIER, Zoologie.

MOUSSA, Physique.

CUEILLERON, Chimie.

NIGON, Zoologie.

BRACONNIER, Mathématiques.

MM. Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, ChLH, OI, Astronomie.

M. GAUTHIER, J., Chimie.

PIERRON, OA, Chimie.

STRIFFLING, Météorologie.

GARRIGUES, OA, Botanique.

PELLETIER, Géologie.

M^{me} FIASSON, Zoologie.

HAZENOT, Géologie.

M. GAUTHIER, H., Géologie.

MURET, Botanique.

FIASSON, Zoologie.

TRANCHAT, Physique.

MESNARD, Physique.

PENNANEAC'H, Mathématiques.

M. ROUX, OI.

Secrétaire

A MON MAITRE

A MA MERE

A MA FEMME

A MES BEAUX-PARENTS

Introduction

METHODES D'INVESTIGATION DES CATALYSEURS DE SYNTHÈSE FISCHER-TROPSH

(1)
Lorsque Fischer et Tropsch publièrent, vers 1925 leurs premiers résultats sur les possibilités de la synthèse catalytique de produits hydrocarbonés autres que le méthane à partir de mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, ils ouvraient la voie à d'importantes réalisations pratiques dont le perfectionnement a été sans cesse plus développé et par la suite, à d'innombrables travaux de recherche susceptibles d'apporter quelques éclaircissements aux mécanismes de la synthèse. Les problèmes à résoudre sont nombreux; ils ont trait en premier lieu à l'élaboration du catalyseur, à l'étude du mécanisme de la transformation sur la masse de contact, et enfin à la recherche des meilleures conditions d'emploi du catalyseur.

L'étude de la masse de contact, de sa préparation et de l'évolution de ses constituants au cours de la réduction et des opérations ultérieures de synthèse fait l'objet de nombreux travaux au cours desquels les techniques les plus variées sont mises en jeu. En particulier en dehors des techniques habituelles (mesures de pH, analyse du catalyseur, analyse des gaz de réduction, perte de

poils, etc...), les auteurs font appel également aux méthodes d'analyse polarographique, étudient les diagrammes de rayons X de leurs catalyseurs, dont ils mesurent les surfaces spécifiques par adsorption d'azote à -195° (méthode B.E.T.). Notons également l'examen au microscope électronique du catalyseur au cours des diverses phases de sa préparation. Il est inutile d'insister sur l'efficacité de l'emploi de ces diverses méthodes surtout si ces techniques sont appliquées judicieusement par une équipe de chercheurs à l'étude d'un catalyseur donné. Néanmoins l'examen de la surface active proprement dite ne constitue que l'un des aspects du problème de la catalyse de contact. En effet il faut également connaître le mécanisme intime de la réaction en phase adsorbée, pour essayer par la suite de déterminer les relations qui ne doivent pas manquer d'exister entre la surface active de la masse de contact, sa structure, sa texture, ses propriétés adsorbantes et ses aptitudes à faciliter telles ou telles réactions.

Diverses méthodes permettent d'aborder l'étude du mécanisme des réactions en phase adsorbée. En effet toute transformation d'un système homogène provoquée par une masse de contact implique la succession de trois séries de processus: adsorption des réactifs, évolutions chimiques en phase adsorbée, désorption des produits de réactions. On voit donc tout de suite que l'ensemble du problème peut être abordé de diverses façons,

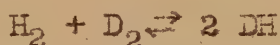
soit que l'on étudie l'adsorption des réactifs, des produits de réaction, ou de mélanges plus complexes sur la masse de contact, soit que l'on cherche à définir précisément la composition de l'adsorbat de catalyseur ayant fonctionné industriellement ou au laboratoire, dans les conditions de la synthèse, soit encore que l'on essaye de définir les processus réactionnels élémentaires à l'aide de réactions simples diverses (échanges isotopiques, par exemple). Cependant, quel que soit le point de vue plus particulier que considère l'expérimentateur, celui-ci doit tenir compte de la complexité du phénomène et de l'impossibilité d'observer indépendamment des autres l'un des processus élémentaires.

Toutefois, en se plaçant dans les conditions opératoires données, il est possible de réduire l'importance de certains de ces processus, parfois même au point de les rendre négligeables. C'est ainsi que de nombreux auteurs ont cherché à définir les processus d'adsorption et à préciser le mécanisme de la réaction en phase adsorbée. Citer l'ensemble des travaux qui ont concerné l'adsorption d'hydrogène, d'oxyde de carbone, de méthane, et d'hydrocarbures sur des masses de contact, déborderait largement le cadre de cet exposé. Néanmoins il n'est pas possible de ne pas mentionner les travaux de l'école de H.S. Taylor qui ont contribué pour une large part à la définition des conceptions actuelles de la catalyse de contact. Par-

tant des travaux de Benton et White⁽²⁾, Taylor⁽³⁾ définit l'adsorption activée et met en évidence, qu'à partir d'une certaine température, la fixation superficielle d'une molécule implique une énergie d'activation souvent importante; l'adsorption activée est très différente de l'adsorption qui se produit à basse température, celle-ci ne mettant en jeu que des forces de Van der Waals. Cette conception se trouvait confirmée ultérieurement⁽⁴⁾ par l'étude de la conversion du para-hydrogène en ortho-hydrogène



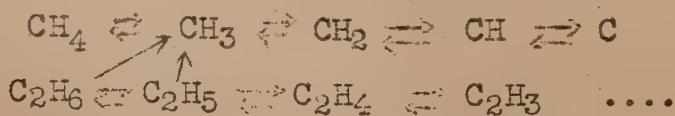
et de l'équilibre hydrogène-doutérium:



Parallèlement Taylor étudiait successivement l'échange catalytique du méthane et du doutérium⁽⁵⁾ et la liaison carbone-hydrogène dans le méthane et le doutérium-méthane⁽⁶⁾ de proche en proche il abordait l'étude de systèmes réactionnels plus complexes et examinait l'activation des liaisons C-H et C-C de l'éthane sur du nickel⁽⁷⁾⁽⁸⁾ à l'aide des processus:



puis étendait ces mesures au propane et à l'éthylène⁽⁹⁾ Ces travaux ont mis en évidence le caractère dissociant de l'adsorption activée des hydrocarbures selon:



On voit donc, comment, pas à pas, s'est précisée la conception de l'adsorption activée d'une molécule hydrocarbonée.

Au cours de la synthèse Fischer les hydrocarbures se forment à partir du gaz de synthèse suivant les réactions globales:



Selon les masses de contact utilisées, selon leur préparation et leurs conditions d'emploi, on obtient de préférence tel ou tel type d'hydrocarbures aliphatiques.

Quoiqu'il en soit, il ne semble pas douteux que la réaction élémentaire en phase adsorbée soit une réaction de formation de groupements méthylènes selon:



ou



L'union de plusieurs maillons CH_2 conduit à la formation de molécules hydrocarbonées dont les caractéristiques dépendent essentiellement des concentrations des divers constituants de l'adsorbat⁽¹⁰⁾. C'est ainsi, que, si les conditions opératoires sont telles qu'il se trouve en phase adsorbée une forte concentration d'hydrogène, de grandes quantités de méthane se forment préférentiellement; au contraire dans le cas d'une rarefaction de l'hydrogène dans l'adsorbat, il faut s'attendre à obtenir surtout des hydrocarbures de poids moléculaires

élevés.

Inversement, au cours du cracking catalytique hydrogénant des paraffines lourdes très peu ramifiées, il est possible d'obtenir des hydrocarbures très riches en radicaux méthyles. Les molécules paraffiniques lourdes adsorbées doivent donc être scindées en groupement méthyles, méthylènes, méthylidènes... susceptibles de se regrouper pour former des molécules plus légères et plus ramifiées que celles qui leur ont donné naissance. Ce fait a été confirmé par Prettre, qui a pu constater par désorption de ces catalyseurs qu'il existe en phase adsorbée une forte concentration de radicaux méthyles⁽¹¹⁾. Cette constatation l'incitait à adjoindre du méthane au mélange de synthèse $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ ⁽¹²⁾. Des essais dans ce sens ont prouvé que, dans certaines conditions, cet hydrocarbure participe à la formation de chaînes aliphatiques⁽¹³⁾. Craxford arrivait indépendamment aux mêmes conclusions⁽¹⁴⁾.

C'est à l'étude de la phase adsorbée de tels catalyseurs qu'est consacré le présent travail. Peu d'auteurs ont entrepris des recherches analogues; pour la plupart ils étudiaient la phase adsorbée en équilibre avec la phase fluide. Ils introduisent sur le catalyseur le réactif gazeux ou un mélange de réactifs; l'adsorption est étudiée soit dans un système statique dérivé de celui de Pease⁽¹⁵⁾, soit dans un système analogue à celui de Markham et Benton⁽¹⁶⁾. L'adsorption est suivie par des mesures de pression; des prises de gaz peuvent dans certains cas être

effectués⁽⁶⁾, puis au temps choisi par l'expérimentateur, la totalité des gaz, réactifs et produits de réaction, est extraite et analysée. Il n'y a donc généralement pas de distinction entre la phase gazeuse et la phase adsorbée.

Plusieurs méthodes peuvent permettre de distinguer ces deux phases. La méthode la plus directe consiste à laisser refroidir l'enceinte catalytique, à retirer la phase gazeuse à basse température, puis à extraire l'adsorbat en montant la température jusqu'à une valeur suffisamment élevée. L'autre méthode consiste à faire un faible prélèvement de la phase gazeuse avant d'extraire la totalité des gaz. Le décalage qui existe forcément entre les deux opérations peut être une cause d'erreur. L'emploi d'ampoules spéciales permet de pallier à cette difficulté.

Dans le cas de l'étude de la phase adsorbée de catalyseurs ayant fonctionné en synthèse, comme par exemple celui de catalyseurs d'isomérisation⁽¹¹⁾, seule la première méthode est utilisable. Il ne semble pas d'ailleurs que cette méthode ait été appliquée par d'autres chercheurs dans des cas analogues sauf toutefois très brièvement par Geopfert et Perrin⁽¹³⁾.

En fait les résultats que nous avons obtenus sur des catalyseurs ayant fonctionné en synthèse sont complexes, et nous avons dû pour qu'il soit possible de les interpréter, les comparer aux résultats acquis dans

l'examen de phénomènes plus simples: étude du catalyseur brut, désorption de catalyseurs réduits et maintenus après réduction au contact d'un seul réactif (hydrogène ou méthane).

Après un bref examen du mode opératoire choisi et de l'appareillage utilisé, nous exposerons les considérations théoriques qui nous ont guidé au cours de ce travail pour étudier finalement la désorption et la composition de la phase adsorbée de catalyseurs de synthèse Fischer ayant été plongés en courant d'hydrogène ou de méthane; nous terminerons par l'examen des mêmes catalyseurs ayant fonctionné en synthèse.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Monsieur le Professeur PRETTRE à l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon. Je suis heureux de lui témoigner toute ma gratitude, pour l'intérêt qu'il a bien voulu leur porter et pour les encouragements qu'il n'a cessé de me donner.

J'ai profité largement de la profonde expérience de Monsieur EICNER chef de laboratoire à l'époque où ce travail a été entrepris. Qu'il trouve l'expression de mes vifs remerciements.

J'associe à ma reconnaissance tous mes camarades de laboratoire et spécialement Monsieur PERRIN, dont je ne saurai oublié le concours bienveillant.

Je tiens à remercier Monsieur MOREAU, Directeur Général de l'Office National Industriel de l'Azote et Monsieur PATRY, Directeur du Service de Recherches de cet Office, pour l'aide matérielle qui m'a permis la réalisation de ce travail.

Chapitre Premier

ETUDE TECHNIQUE ET THEORIQUE DE L. DESORPTION

I - ETUDE TECHNIQUE

L'appareil que nous avons utilisé pour l'étude de la phase adsorbée des catalyseurs de synthèse, conçu essentiellement dans ce but, ne permettait pas de réduire les catalyseurs bruts, encore moins leur fonctionnement en synthèse. Le mode de préparation du catalyseur, sa réduction, son emploi, l'appareillage utilisé, les réactifs choisis, ont été décrits en détail par Perrin⁽¹³⁾; nous n'en donnons ici qu'un bref résumé.

Préparation du catalyseur - Tous les essais que nous avons poursuivis portent sur des catalyseurs provenant d'une même préparation (C.I.39) qui est celle proposée par l'Office National Industriel de l'Azote. Une solution bien définie (1.c) de nitrates de nickel, manganèse et aluminium, est précipitée en présence de kieselghur par une solution de carbonate de potassium. La bouillie obtenue est portée à l'ébullition, filtrée et lavée plusieurs fois sur Büchner. On obtient une galette qui est séchée dans une étuve aérée à 120°C. On obtient ainsi le catalyseur brut sous forme d'une poudre beige verdâtre. Le catalyseur est alors aggloméré par pression et fragmenté en petits morceaux ayant approximativement la forme

- 11 -
de cubes de 3 à 4 mm de côté.

Réduction du catalyseur - 20 grammes du catalyseur brut sec, sont introduits dans une ampoule pyrex, de capacité légèrement supérieure à 40 cm^3 . Cette ampoule cylindrique a une hauteur de 12 cm. et un diamètre d'environ 2 cm. (fig.1). Elle porte dans son axe une gaine de verre mince dans laquelle se trouve un thermocouple. Les réactifs arrivent au sommet de l'ampoule par un tube capillaire muni d'un robinet. Les produits de réaction sont évacués par un tube capillaire au bas de l'ampoule. Celle-ci est remplie du catalyseur brut et le tube A est scellé; elle est alors placée dans le four de l'appareillage d'étude des catalyseurs en régime dynamique. La réduction se fait à 450°C , avec de l'hydrogène pur et sec. Cette température est atteinte en 6 heures et la réduction dure une quinzaine d'heures.

Fonctionnement en synthèse - En fin de réduction la température de l'ampoule est ramenée à 175°C . Le mélange de synthèse est alors envoyé sur le catalyseur.

Le débit gazeux est de 4 litres/heure ce qui correspond à une vitesse spatiale horaire de 100. On sait que la dilution du gaz de synthèse par le méthane évite tout échauffement important des catalyseurs, supprime la période de démarrage tout en inhibant presque complètement la réaction de Sabatier-Senderens⁽¹³⁾.

L'hydrogène utilisé est de l'hydrogène électrolytique privé d'oxygène par passage sur tournure de cuivre



Figure 1

Schéma de l'enceinte catalytique

- A - Goulotte d'introduction du catalyseur brut
- B - Canalisation d'arrivée des réactifs, fermée par un robinet.
- C - Canalisation d'évacuation des produits de réaction; cette canalisation est scellée en fin d'adsorption.
- D - Gaine du couple thermo-électrique.

à 300°. L'oxyde de carbone est préparé au laboratoire par action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique. Le méthane est du gaz de Saint-Marcet, pratiquement exempt d'azote et contenant un peu d'homologues supérieurs qu'élimine le passage du gaz sur une colonne de charbon actif.

Adsorption en courant d'hydrogène - En fin de réduction le catalyseur est ramené à 175°C et l'hydrogène envoyé au même débit (2,6 l/h) dans l'enceinte réactionnelle, pendant des temps différents, pour chaque opération.

Adsorption en courant de méthane - Les deux essais effectués ont été conduits différemment; pour le premier le méthane a été envoyé pendant 5 heures à la vitesse de 2,6 l/h sur le catalyseur préalablement réduit à 450° puis refroidi à 175° dans un courant d'hydrogène. Pour le second, l'ampoule contenant le catalyseur fraîchement désorbé est remplacée dans l'appareil d'expérimentation en méthode dynamique; le méthane est envoyé, sur le catalyseur préalablement porté sous vide à 175°, à la même vitesse et pendant le même temps que précédemment.

Autres essais - Un essai de désorption a été fait sur un catalyseur isolé au terme de la réduction à 450°C. Enfin un catalyseur non réduit a été soumis à un traitement de désorption analogue aux précédents.

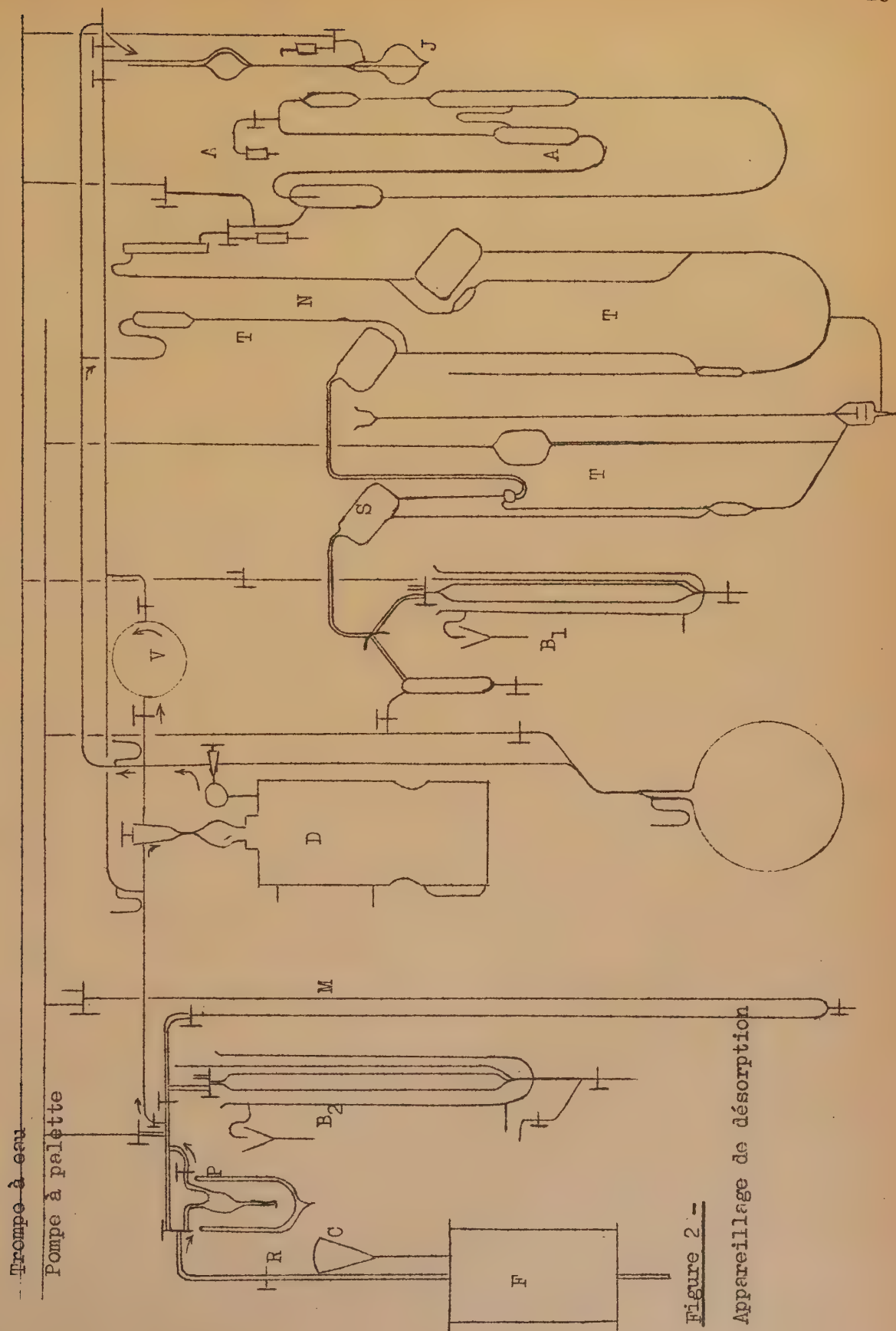
Préparation de l'ampoule - Le transfert de l'ampoule de l'appareil de synthèse à l'appareil de désorption s'ef-

Figure 2

Appareillage de description

- F - Four contenant l'ampoule
- C - Thermo-régulateur
- R - Robinet connectant l'ampoule à l'appareil
- P - Piège à acétone-carboglace
- M - Manomètre
- D - Pompe à diffusion
- B₁ - Burette thermostatisée (mesure des gaz retirés)
- B₂ - Burette thermostatisée (mesure des volumes gazeux introduits)
- S - Volume dans lequel les gaz pompés à la Toepler sont refoulés.
- T - Pompe de Toepler
- N - Niveau constant de mercure
- V - Volume additionnel au volume situé en amont de la pompe à diffusion
- A - Alternateur de pression
- J.- Jauge de MacLeod

Les flèches indiquent le trajet des gaz au cours d'une opération de désorption, le volume V étant en circuit.



fectue en évitant toute introduction d'air sur le catalyseur. Au moment choisi, les gaz circulant encore sur le catalyseur, le capillaire de sortie de l'ampoule est scellé au chalumeau; simultanément le robinet placé sur le capillaire d'entrée est fermé. On laisse alors le four contenant l'ampoule se refroidir doucement. Celle-ci est placée dans le four de l'appareil de désorption et raccordée à la pompe à diffusion.

Appareil de désorption - Cet appareil est à quelques modifications près identique à celui utilisé par Netter⁽¹⁷⁾ et par Goepfert⁽¹⁸⁾ (fig.2). Un four tubulaire F construit au laboratoire permet de porter l'enceinte réactionnelle à la température voulue. La constance de celle-ci est assurée dans d'excellentes conditions grâce à un régulateur Chévenard. Le four a été construit de façon à obtenir sur toute la longueur de l'ampoule la même température au degré près. L'ampoule est reliée à la pompe à diffusion D et à la jauge de MacLeod J. Entre l'ampoule et la pompe à diffusion est placé un piège P. Il est plongé dans le mélange acétone-carboglace et retient les vapeurs condensables. Le volume de ce piège est connu. Une pompe de Toepler T est montée en série avec la pompe à diffusion. Le volume situé entre la pompe à diffusion et la pompe Toepler est relié à la jauge. C'est dans ce volume maintenu constant par réglage à un niveau fixe N du mercure, qu'est mesurée la pression des gaz désorbés,

refoulés par la pompe à diffusion. Cette mesure permet de suivre les progrès de la désorption. Les quantités importantes de gaz désorbés nous ont contraint à augmenter ce volume en intercalant le ballon V. Pour ne pas diminuer la précision des mesures de pression ce ballon n'est branché que si la vitesse de désorption est grande. De même, pour ne pas prolonger démesurément les temps de pompage à la Toepler, ce volume peut être court-circuité, puis rebranché sur la pompe à diffusion. En l'absence de cet espace supplémentaire, le volume en aval de la pompe à diffusion mesuré alors que cette pompe est en marche, est de 596 cm^3 (*). L'adjonction de ce ballon porte le volume à 3531 cm^3 .

La pompe de Toepler construite selon les données de Wheeler et Sheperd⁽¹⁹⁾ est entraînée par un alternateur de pression dérivé de celui de Haas⁽¹⁴⁾. Les gaz prélevés par la pompe de Toepler sont amenés en S et de là dans la burette graduée B_1 d'où ils sont prélevés pour l'analyse. Celle-ci est effectuée soit à l'appareil d'Orsat décrit par Perrin (l.c.), soit au micro-analyseur A.H.Thomas, selon une méthode exposée au chapitre II. La burette thermostatisée B_2 servant à l'introduction des gaz dans l'appareil, et le manomètre M sont utilisés pour mesurer le volume mort. Le vide primaire est assuré par une pompe à palettes.

(*) 562 cm^3 dans certains essais de désorption.

Mode opératoire - Le vide étant réalisé dans tout l'appareil, l'ampoule est connectée sur la pompe à diffusion par ouverture du robinet R. La pression est mesurée dans le volume situé entre la pompe à diffusion et la pompe de Toepler. Cette opération débute à la température ambiante. Quand la vitesse de désorption devient très faible les gaz désorbés sont prélevés à l'aide de la Toepler et la température de l'ampoule est portée à une valeur plus élevée, puis maintenue constante. On opère ainsi jusqu'à 450°C. La fréquence des paliers dépend essentiellement du flux de gaz désorbés. L'opération de désorption s'effectue sans arrêt, (sauf pour l'un de nos essais), les mesures de vitesse de désorption à température croissante s'étant révélées d'un grand intérêt, ainsi que le laisse prévoir l'étude théorique de la désorption.

II - ETUDE THEORIQUE DE LA DESORPTION EN POMPAGE CONTINUEL

Dans les conditions opératoires choisies, les gaz désorbés sont accumulés dans un volume connu dont la pression est mesurée. Il faut, pour interpréter les mesures, se référer aux conceptions de Langmuir; d'après celles-ci nous savons que, sous la pression p maintenue dans l'enceinte par la pompe à diffusion, la vitesse de désorption est:

$$\frac{dn}{dt} = k_2 s - k_1 (1-s)p \quad (1)$$

où k_1 et k_2 sont les vitesses spécifiques de condensation

et d'évaporation, s la fraction de l'unité de surface active actuellement recouverte de molécules.

La pression p étant de 10^{-4} mm. de mercure, le second terme est négligeable devant le premier et l'équation se réduit à:

$$\frac{dn}{dt} = k_2 s \quad (2)$$

La vitesse de désorption est déduite de mesures de pression p' dans un volume connu V :

$$\frac{dn}{dt} = a \frac{dp'}{dt}$$

a étant une constante de l'appareil.

Il est possible d'exprimer s en fonction de la pression actuelle p' et de la pression finale p'_0 mesurée dans V :

$$s = a (p'_0 - p')/N$$

N étant le nombre de molécules adsorbées, à saturation. A température constante la vitesse de désorption a donc pour expression:

$$\frac{dp'}{dt} = k_2 (p'_0 - p')/N \quad (3)$$

Si la température varie k_2 doit satisfaire à la loi d'Arrhénius

$$k_2 = A e^{-Q/RT}$$

Q étant l'énergie d'activation de désorption et A une constante.

L'expression finale de la vitesse devient donc:

$$\frac{dp'}{dt} = \frac{A}{N} (p'_0 - p') \cdot e^{-Q/RT} \quad (4)$$

ou

$$\log\left(\frac{dp'}{dt}\right) - \log(p'_0 - p') = \log(A/N) - Q/4,575T \quad (5)$$

En première approximation, $p'_0 - p'$ varie peu devant $e^{-Q/RT}$ lors de la montée de température; on peut alors écrire:

$$\log\left(\frac{dp'}{dt}\right) = \text{cte} - Q/4,575T \quad (5')$$

Les expressions précédentes ne sont valables que pour un processus de désorption soumis aux restrictions précisées par Langmuir. Il faut également qu'il n'y ait qu'une seule individualité désorbable du catalyseur, et que l'on puisse tenir pour négligeable toute réaction en phase adsorbée et toute évolution de la masse de contact.

En présence d'un quelconque de ces divers cas d'hétérogénéité du processus de désorption il faut avoir recours à la sommation proposée par Langmuir:

$$\frac{dp'}{dt} = \sum_i \frac{A}{N_i} (p'_{0i} - p'_i) \cdot e^{-Q_i/RT} \quad (6)$$

En négligeant pour l'instant ces éventualités pourtant fort probables, les équations (4) et (5) fournissent plusieurs méthodes de calcul des valeurs de Q et k_2 , soit au cours de la montée de température, soit quand celle-ci est maintenue constante. La pente de la transformée logarithmique donne immédiatement l'énergie d'activation de la désorption. D'autre part, en attribuant au premier terme de cette transformée sa valeur pour la température

du palier on obtient directement $\log(k_2/N)$:

$$\left[\log\left(\frac{dp'}{dt}\right) - \log(p'_e - p') \right]_T = \log(k_2/N) \quad (7)$$

.. température constante, la vitesse de désorption est, d'après l'équation (3), une fonction linéaire de la pression. Par intégration on obtient:

$$-\ln(p'_e - p') = (k_2/N) \cdot t + \text{cte} \quad (8)$$

Soit t_a le temps au terme duquel le palier de température est atteint et p'_a la pression observée à cet instant, opérons le changement de variables:

$$m = t - t_a \quad r = p'_e - p'_a$$

qui n'est qu'un déplacement de l'origine des coordonnées au point où commence la désorption à température constante. L'équation (8) peut se mettre alors sous la forme:

$$\log\left(\frac{r_e}{r_e - r}\right) = 0,434 k_2 \cdot m / N \quad (9)$$

r_e étant la valeur de la pression limite atteinte en fin de la désorption à température constante. Le temps de demi-désorption est alors:

$$m_{1/2} = 0,693 N / k_2 \quad (10)$$

Dans ce nouveau système de coordonnées, l'équation (3) devient:

$$\frac{dr}{dm} = k_2 \cdot (r_e - r) / N \quad (11)$$

Au temps $m=0$:

$$\frac{dr}{dm} = r_e \cdot k_2 / N$$

C'est à l'aide de cette interprétation théorique simplifiée que nous avons abordé l'étude de la désorp-

tion de nos catalyseurs. Les équations (5) et (5') qui permettent de calculer l'énergie d'activation de désorption des molécules fixées sur les catalyseurs se sont toujours trouvées vérifiées. Par contre, la comparaison des valeurs trouvées pour k_2/F à l'aide des équations (7), (10) et (12) permet de discerner un processus de désorption simple, satisfaisant à une loi du premier ordre, d'un processus plus complexe.

APPAREILLAGE ET TECHNIQUES ANALYTIQUES

Les mélanges gazeux désorbés sont généralement constitués par de l'hydrogène, du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone, du méthane et, éventuellement, des hydrocarbures plus condensés. Suivant l'importance du volume recueilli l'analyse est effectuée à l'appareil d'Orsat selon une technique décrite par Perrin⁽¹³⁾ ou au micro-analyseur Blacet et Leighton.

Description du micro-analyseur: Cet appareil, qui dérive de ceux de Reave⁽²¹⁾ Christiansen⁽²²⁾ Hoffman⁽²³⁾, permet d'effectuer sur cuve à mercure des analyses de très faibles quantités de gaz. Il a été étudié et mis au point par Blacet et ses collaborateurs^(24 à 31). Il comprend essentiellement (fig. 3) une microburette A, une cuve à mercure L, et quatre éprouvettes dont deux H et J, se trouvent dans un plan de la figure.

La burette A, constituée par un tube capillaire d'un demi-millimètre de diamètre de 50 cm. de long, et graduée de 0 à 100mm³, est placée dans un water-jacket.

A sa base se trouve un piège B qui élimine les bulles d'air et les particules solides entraînées par le mercure. Un rodage verre-métal relie la burette au réservoir de mercure D. Le fond de ce réservoir est

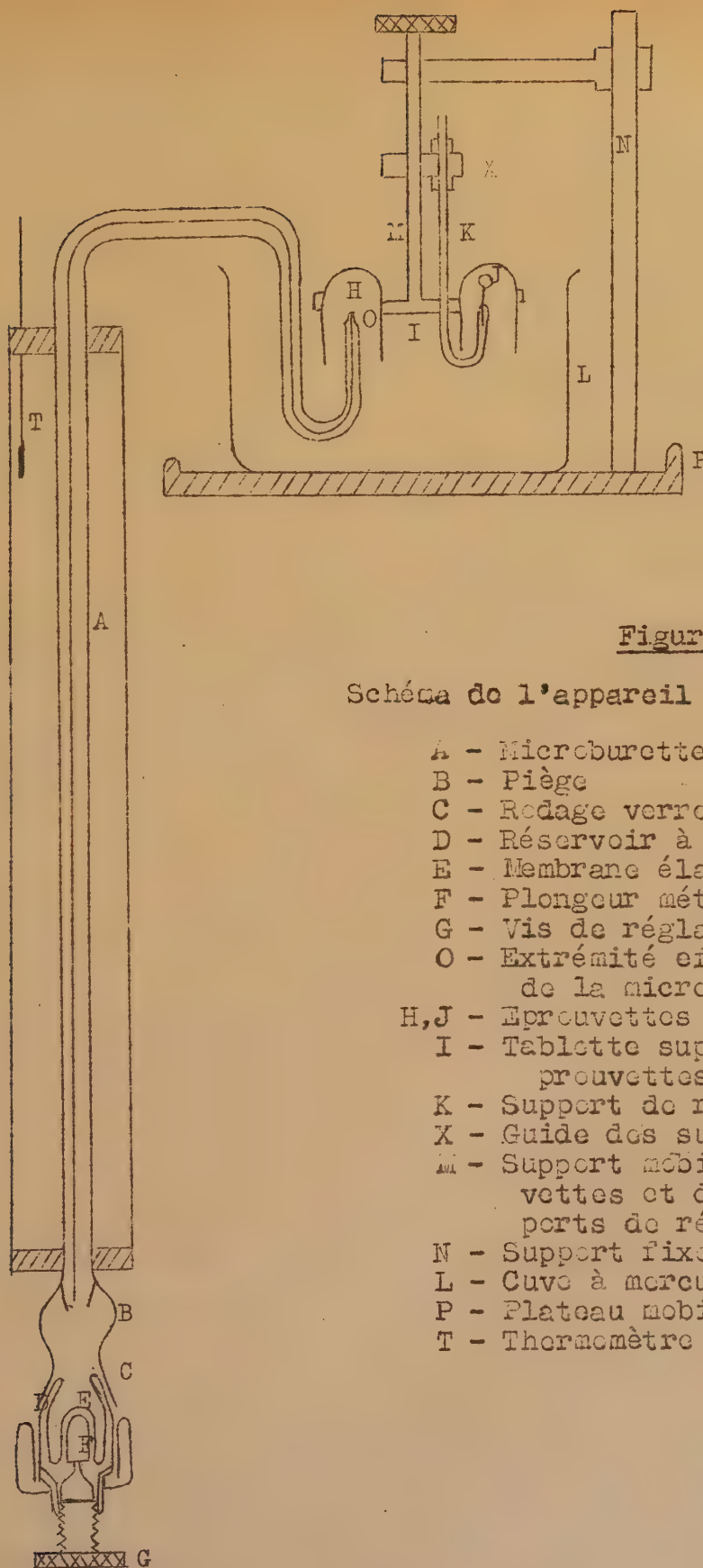


Figure 3

Schéma de l'appareil Blacet et Leighton

- A - Microburette
- B - Piège
- C - Rodage verre-métal
- D - Réservoir à mercure
- E - Membrane élastique
- F - Plongeur métallique
- G - Vis de réglage
- O - Extrémité effilée et rodée de la microburette.
- H, J - Eprouvettes
- I - Tablette supportant les épreuves
- K - Support de réactif
- X - Guide des supports de réactif
- M - Support mobile du porte-épreuves et du guide des supports de réactif
- N - Support fixe
- L - Cuve à mercure
- P - Plateau mobile
- T - Thermomètre

constitué par une membrane élastique dont la tension est réglée par le plongeur F, actionnée par la vis G. Ce dispositif permet de faire circuler le mercure dans la burette. L'autre extrémité de la burette est effilée et façonnée de manière à plonger dans la cuve de mercure. Celle-ci repose sur un plateau monté sur crémaillère. Le porte-éprouvette I et le guide des supports de réactif X (fig. 4) peuvent tourner autour de leur axe vertical M. L'ensemble est soutenu par le support N fixé au plateau. Les déplacements de P et M permettent de coiffer l'extrémité effilée de la burette avec une éprouvette et d'effectuer le transvasement de gaz de l'une à l'autre. Les supports K de réactifs, constitués par une mince baguette de verre recourbée à sa partie inférieure, sont terminés par un simple fil de platine (fig.5-a), par une boucle du même métal (fig.5-b) ou par une perle de verre poreux (fig.5-c).

Le support du fil de combustion (fig. 6) comprend un tube de verre creux A terminé par une baguette de verre plein. Un fil de platine C de 0,5 mm. de diamètre émerge de l'extrémité B, traverse axialement la baguette pour venir jusqu'en A. Une perle de verre D fixée latéralement supporte un autre fil de platine C' isolé de C par le verre. Le fil de combustion proprement dit est un fil fin de 5/100 de mm. de diamètre qui rejoint les extrémités libres de C et C'. Les contacts électriques se font en A à l'aide d'un goutte de mercure introduite dans le support et, pour C', par

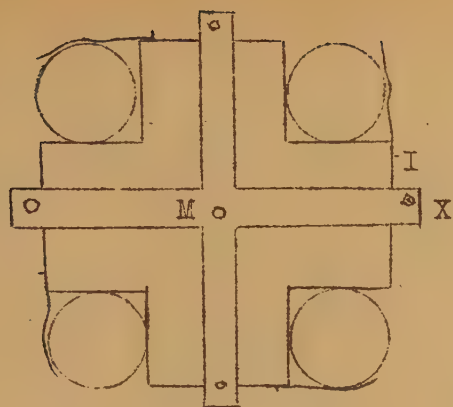


Figure 4

Fixation des éprouvettes de gaz et des supports de réactif

- I - Tablettes supportant les éprouvettes
- X - Guide des supports de réactif

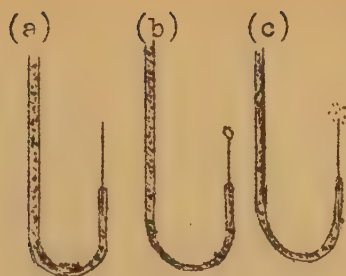


Figure 5

Supports de réactif

- (a) simple, (b) boucle, (c) perle de verre fritté.

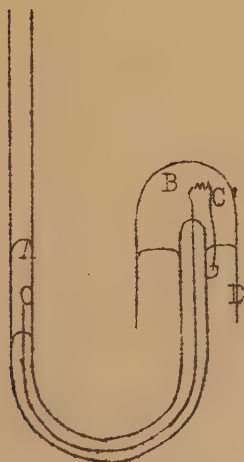


Figure 6

Support du fil de platine mis en place pour une combustion

- A - Tube de verre creux
- B - Extrémité du support de verre
- C, C' - Fil de platine de 0,5mm. de diamètre.
- D - Perle de verre

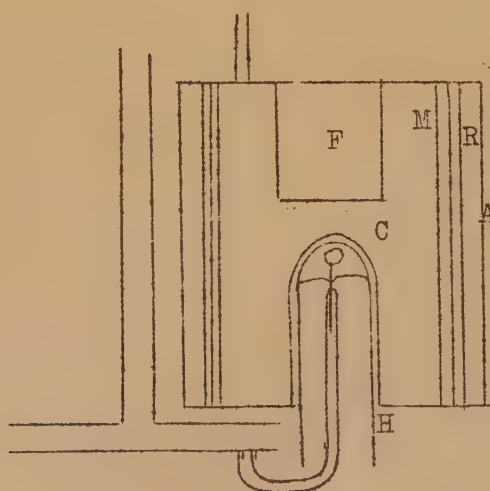


Figure 7

Four

- C - Barre cylindrique de cuivre
- F - Espace libre pour le contrôle de la température.
- M - Mica
- R - Enroulement chauffant
- A - Feuille d'amiante
- H - Epreuve

le mercure de la cuve.

Pour certaines analyses, il convient de porter le mélange de gaz vers 350°C . Pour cela nous disposons d'un petit four qui coiffe l'éprouvette H (fig. 7). Ce four est formé d'une barre cylindrique de cuivre C dans laquelle sont ménagées deux cavités, l'une, inférieure, sert de logement à l'éprouvette; l'autre, supérieure (F), reçoit un indicateur de température, plomb ou bichromate de potassium. La masse de cuivre est entourée d'une feuille de mica M, sur laquelle est enroulée le fil chauffant R, lui-même isolé de l'extérieur par une feuille d'amiante A.

Préparation de l'échantillon gazeux - Les éprouvettes placées sur la cuve à mercure sont facilement remplies de mercure par succion des gaz à l'aide d'un tube capillaire spécial. Les gaz à analyser sont transférés de la pipette à gaz dans les éprouvettes à l'aide du même capillaire

Une certaine quantité de gaz, dont le volume dépend du traitement analytique ultérieur, est alors introduit dans la burette. Par de nombreuses purges des éprouvettes et de la burette, on prend soin au cours de ces opérations d'éviter toute souillure du mélange à analyser. Le prélèvement dans la microburette est précédé et suivi par la succion d'un peu de mercure. La mesure du volume est délicate et demande certaines précau-

tions (mettre le niveau de mercure dans la cuve à la même hauteur que le zéro de la burette, amener la surface de séparation mercure-gaz au zéro, opérer lentement toujours dans les mêmes conditions, faciliter le déplacement du volume gazeux dans le capillaire en frappant légèrement la burette, faire plusieurs mesures consécutives).

En outre il est indispensable d'opérer sur des gaz secs (25)(29)(32). L'appareil doit être garni de mercure très propre(28). Il faut se plier à une discipline rigoureuse et éliminer par aspiration toute particule ou dépôt observable sur la surface du mercure. On note le volume, la température et la pression. Puis le gaz est refoulé dans une éprouvette pleine de mercure pour y être mis en contact avec le réactif convenable.

Réactifs - On utilise des réactifs solides ou des réactifs liquides imbibant des perles poreuses (28)(32). Les réactifs sont introduits dans l'échantillon à analyser à travers la surface mercurielle, grâce aux supports décrits ci-dessus. Pendant l'introduction ou le retrait du réactif il faut éviter de mettre le support ou le réactif en contact avec la paroi intérieure de l'éprouvette. En effet, une baguette de verre introduite dans le mercure est recouverte d'un film d'air dont une partie se fixe aux parois si le contact se produit

CARACTERES ANALYTIQUES DES GAZ DOSES

Nous restreindrons les résultats obtenus au cours de notre étude à l'exposé des caractères micro-analytiques mis en oeuvre pour éliminer l'eau et doser le gaz carbonique, l'oxyde de carbone, l'hydrogène et le méthane.

Eau - La vapeur d'eau est éliminée grâce à une perle d'anhydride phosphorique⁽²⁵⁾. Celle-ci s'obtient en fondant l'anhydride sur une boucle de platine. On utilise comme source de chaleur une résistance électrique et non une flamme inévitablement trop humide. La perle ne doit pas rester trop longtemps à l'air libre avant d'être utilisée, sinon elle abandonne des traces d'acide phosphorique à la surface de mercure, souillant celui-ci, et difficiles à éliminer. En l'absence de CO_2 , on peut également utiliser la potasse solide sous forme de perle fondue.

Gaz carbonique - Ce gaz est éliminé par une perle de potasse solide légèrement humidifiée par exposition à l'air atmosphérique; l'emploi d'une perle sèche exige un temps de contact de deux heures pour une absorption complète. On peut également utiliser une solution de potasse imbibant une perle de verre frittée⁽²⁵⁾. Dans les deux cas l'absorption est facile, mais nous avons préféré l'emploi de potasse solide. Une première ab-

sorption de 15 minutes, puis une seconde, un peu plus brève, sont obligatoires pour avoir une précision supérieure à 1%.

Oxyde de carbone - Le dosage de l'oxyde de carbone peut être réalisé par trois procédés distincts: absorption; oxydation, combustion.

a) Absorption - L'oxyde d'argent spécialement préparé constitue un absorbant sélectif convenable pour CO ⁽²⁸⁾. Une solution de nitrate d'argent est précipitée par une base forte. Le précipité est lavé et aggloméré par pression. Les pastilles sont séchées à la température ambiante dans un courant d'azote. On utilise un fragment d'aggloméré fixé sur un support à simple fil de platine (fig. 5-a) à l'aide d'une trace d'une solution concentrée de silicate de sodium. Nous avons observé que cette méthode de dosage donne d'excellents résultats sur des mélanges CO-N_2 à conditions de prendre un temps d'absorption de 30 minutes. Mais nous avons constaté qu'en présence d'hydrogène le dosage par cette méthode n'est pas possible, l'hydrogène étant également absorbé par l'oxyde d'argent.

b) Oxydation - L'oxyde de carbone en présence de méthane et de ses homologues est sélectivement oxydé à chaud sur oxyde de cuivre. On a employé une perle d'oxyde de cuivre et de potasse. On peut fondre d'abord la potasse dans la boucle et ajouter l'oxyde⁽³⁰⁾ ou faire

l'inverse⁽²⁹⁾. Il faut obtenir une perle ayant après refroidissement une surface bien lisse. La perle bleue foncée obtenue est probablement constituée par une solution d'oxyde cuivrique dans la potasse. Le dosage se fait à chaud, aussi place-t-on le four sur l'éprouvette. On chauffe rapidement jusqu'à début de fusion de l'indicateur (plomb, 327°C ou bichromate, 398°C). A ce moment on diminue l'intensité du courant de chauffe de façon à éviter la solidification de l'indicateur. Nous avons vérifié qu'il faut 15 minutes pour avoir une absorption complète; l'erreur ne dépasse pas alors 0,5%. Cette méthode n'est pas applicable pour doser l'oxyde de carbone en présence d'hydrogène; à température suffisamment basse pour laisser intact l'hydrogène l'oxydation complète de CO n'est pas réalisée.

c) Combustion - Cette opération se fait à l'aide du fil de combustion déjà décrit (fig.6), après avoir ajouté à l'échantillon un fort excès d'oxygène, de l'ordre du double de la quantité nécessaire. Il faut régler l'intensité du courant de façon que le fil de platine soit porté au rouge orangé. Le volume de CO₂ formé est ensuite mesuré comme il a été décrit. Au cours d'une étude préliminaire de mélanges CO-N₂ nous avons constaté que la combustion se fait difficilement. On n'obtient pas alors une précision supérieure à $\pm 2\%$ de la teneur en oxyde. En présence d'hydrogène ou de mé-

thane les résultats sont meilleurs.

Hydrogène - On peut doser l'hydrogène par oxydation ou combustion

a) Oxydation - L'opération se fait sur une perle d'oxyde de cuivre et de potasse comme pour l'oxyde de carbone. Il est préférable d'employer le bichromate comme indicateur de température. L'eau est absorbée au fur et à mesure de sa formation et la diminution de volume correspond à la quantité d'hydrogène présent. La précision du dosage est de l'ordre de $\pm 0,2\%$

b) Combustion - La méthode est la même que celle utilisée pour l'oxyde de carbone⁽²⁵⁾. L'eau formée est absorbée sur l'anhydride phosphorique. L'analyse se fait à $\pm 0,2\%$ près.

Hydrocarbures - Le méthane et ses homologues peuvent être dosés par combustion sur fil de platine selon la technique utilisée pour l'hydrogène et l'oxyde de carbone. En fin de combustion, la vapeur d'eau est éliminée et le gaz carbonique formé dosé. La durée de la combustion est de quelques minutes. La précision du dosage, pour des mélanges méthane-azote, est d'environ $\pm 0,5\%$; pour des mélanges éthane-azote, elle n'est que de $\pm 1\%$. Cette méthode est également applicable aux hydrocarbures non saturés.

ANALYSE DES MELANGES CO_2 - CO - H_2 - CH_4

Dans de tels mélanges, le dosage et l'élimination complète du gaz carbonique par la potasse, ramène immédiatement à l'analyse de mélanges ternaires. Les essais d'absorption sélective de l'oxyde de carbone ont été infructueux. Par contre nous avons vérifié qu'en présence d'hydrogène et de méthane, la combustion du CO est plus facile et plus complète qu'en leur absence. Aussi la méthode choisie est-elle la suivante. On élimine l'hydrogène et l'oxyde de carbone du mélange des trois gaz par absorption sur une perle d'oxyde de cuivre et de potasse, en ayant soin d'opérer à température suffisamment élevée. Le volume restant est constitué par du méthane. Il convient toutefois de s'en assurer en y ajoutant une grande quantité d'oxygène et en faisant une combustion sur fil de platine. Celle-ci, dans le cas du méthane, se fait sans contraction. La dessiccation des gaz après combustion entraînant la disparition de l'eau, permet un premier contrôle; l'absorption sur la potasse donnant la quantité de CO_2 formé en fournit un second particulièrement important puisqu'il permet d'évaluer la présence éventuelle de composés hydrocarbonés plus condensés que le méthane; la consommation d'oxygène ne donne qu'une indication approximative. Cette première partie analytique permet donc de connaître le pourcentage de gaz carbonique, celui de l'ensemble oxyde de carbone et hydrogène et le

pourcentage d'hydrocarbure.

Une combustion du mélange $\text{CO-H}_2\text{-CH}_4$ suivie du dosage du gaz carbonique formé permet de déterminer le pourcentage global de méthane et d'oxyde de carbone. On peut alors facilement calculer les pourcentages d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

La somme des teneurs en gaz dosés s'élève généralement à 98 ou 99% du volume prélevé. Cependant nous avons exprimé tous les résultats de façon que la somme des pourcentages soit égale à cent.

Un grand nombre d'analyses ont été effectuées parallèlement à l'Orsat et au micro-analyseur; les résultats obtenus dans les deux cas sont concordants; nous pensons donc que le micro-analyseur permet de faire les analyses de nos mélanges avec de bonnes garanties de sécurité quant à la précision des résultats obtenus.

-o-o-o-o-o-

ETUDE DE LA PHASE ADSORBÉE DE CATALYSEUR PLONGE APRES
REDUCTION DANS UN COURANT D'HYDROGENE

Cette étude a été poursuivie sur trois échantillons C.I.39 qui ont subi le même traitement réducteur; la seule différence réside dans le temps de passage de l'hydrogène à 175°C. On a étudié l'adsorbat d'un catalyseur isolé en fin de réduction, (C.H.), celui d'un catalyseur isolé après 5 heures de passage de l'hydrogène à 175°C.(A.H.), et enfin, celui d'un catalyseur ayant subi ce même traitement pendant 113 heures (B.H.).

Dès que l'ampoule est mise en place on effectue la désorption en opérant par paliers de température d'abord à la température ambiante, puis à 100-140-160-175-200-300-450°C. Comme nous l'avons vu précédemment le catalyseur est désorbé en pompage continu, et on ne passe d'un palier de température au suivant que lorsque la vitesse de dégazage est inférieure à 0,15 cm³/heure. Les mesures de la pression qui s'établit en aval de la pompe à diffusion, soit lors d'une montée de température, soit à température constante, permettent de calculer la vitesse de désorption et d'effectuer l'analyse cinétique du processus de désorption à température croissante ou constante. Les indications sur la nature de l'adsorbat sont fournies par les analyses des phases gazeuses re-

cueillies. Avant d'exposer les résultats obtenus signalons que nous ne donnerons que les détails des mesures effectuées sur B.H., étant admis que, pour A.H. et C.H., nous avons observé les mêmes phénomènes de désorption. En outre, l'étude de l'adsorbat B.H. a été poursuivie jusqu'à 450°C. sans anomalie ni incidents. Par contre, lors de l'étude de A.H., nous n'avons pas retenu les mesures faites au cours de la montée de température de 17 à 100°C du fait d'interruptions successives de chauffage; de plus, une rupture de canalisation interrompait le travail expérimental en fin d'opération à 200°C. L'adsorbat C.H. ne se désorbe guère avant 175°C.; c'est pourquoi nous n'avons calculé les valeurs de l'énergie d'activation de désorption qu'à partir de cette température et recueilli ensemble les gaz désorbés de 17 à 175°C. Nous donnerons successivement les mesures de température, pression et vitesse faites en fonction du temps au cours de l'essai B.H., puis nous comparerons les valeurs de l'énergie d'activation calculées en fonction de la température pour chacun des trois essais; nous terminerons par l'étude comparée des trois désorbats.

Le tableau I donne en fonction du temps t (minutes), l'ensemble des mesures de température T (°C), de pression p (10^{-2} mm.) en aval de la pompe à diffusion, de vitesse de désorption v (10^{-2} mm./h.) pour l'essai B.H.. Les courbes correspondantes de la va-

TABLEAU I

Variation de la pression p des gaz désorbés et de la vitesse de désorption v, en fonction du temps t, au cours des diverses montées de température.

t	17-106°C			106-140°C			140-160°C		
	T	p	v	T	p	v	T	p	v
0	17	0		106,5	0	3,7	141		3,8
10	17	0,3		107,2	0,4	5,3	142,2	0,6	4,4
20	20	0,7		111,5	1,1	8,7	143,5	1,3	4,9
30	31,7	1,2	4,8	118,5	2,1	11,1	145,0	2,1	5,1
40	45,7	2,5	13,2	126,7	3,7	12,7	146,2	2,9	5,3
50	60,7	6,0	30,0	132,0	5,8	14,2	147,5	3,8	5,5
60	72,7	13,7	68,4	134,5	8,3	17,7	148,5	4,7	5,8
70	83,5	28,7	112,2	136,0	10,7	19,9	149,5	5,5	6,8
80	92,7	51,6	159,0	137,5	14,0	20,0	151,7	6,6	7,7
90	100,0	81,0	160,0	139,2	17,1	20,4	155,0	7,9	9,0
100	105,0	108,2	144,0	140,0	20,6	20,5	158,0	9,3	9,8
120	106,0	144,7	90,0	140,2	27,4	19,4	160,0	12,6	
140	" "	167,9	56,4	" "	34,0	18,6			
160	" "	184,8	43,5	140,0	40,4	18,6			
200	" "	212,2	35,4	" "	55,4	18,6			
230	106,0	233,7	27,3	140,0	69,0	15,3	160,0	38,1	8,5
250	106,0	256,3	21,6						
300				140,0	90,0	14,4			
340				" "	223,2	5,2			
1200	106,0	453,9	4,4						
1250				140,0	239,0	5,2	160,0	147,8	5,4
1320	106,0	462,4	4,4	140,0	261,9	4,5			
1340									
1600				140,0	270,1	4,5	160,0	174,9	3,3
1680	106,0	485,9	4,4						
1700	106,0	536,0	3,2						
2610	106,0	539,0	3,0						
2675									
3700				140,0	346,0	4,5	160,0	279,2	2,9
4100									

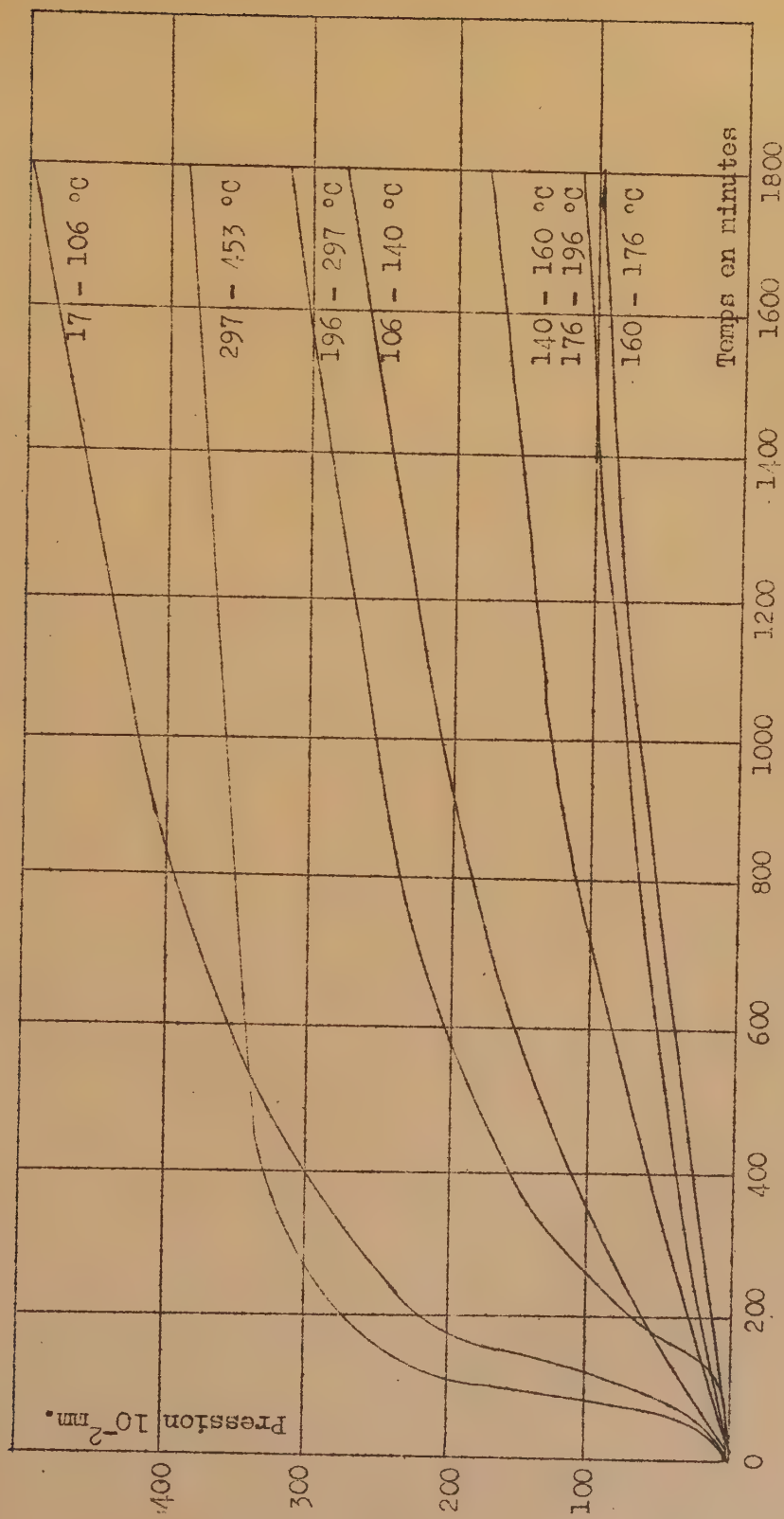


Figure 8 - Pression observée sur le volume en aval de la pompe à diffusion en fonction du temps, (essai B.H.).

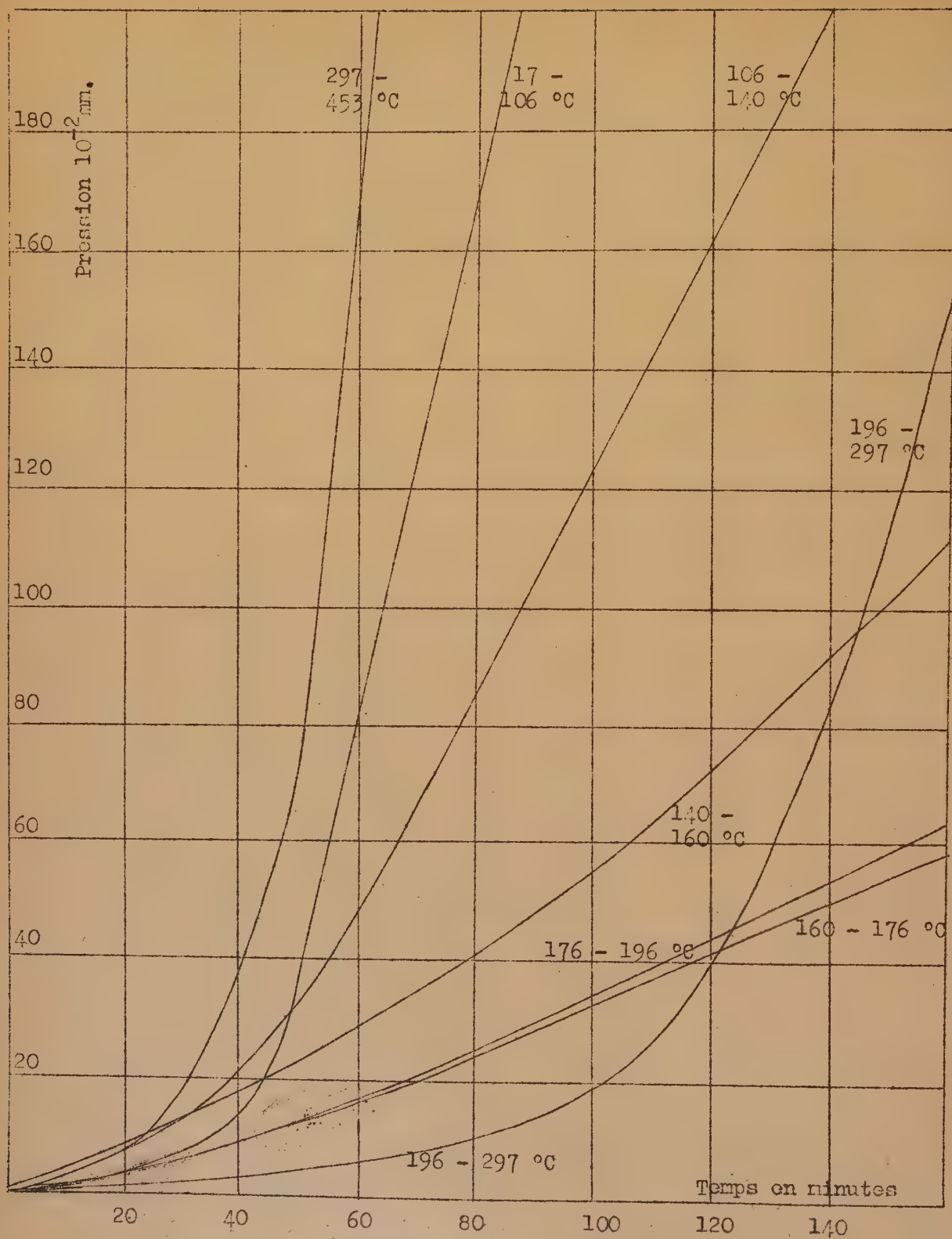


Figure 8 bis - Pression observée sur le volume en aval de la pompe à diffusion en début d'opération, (essai B.H).

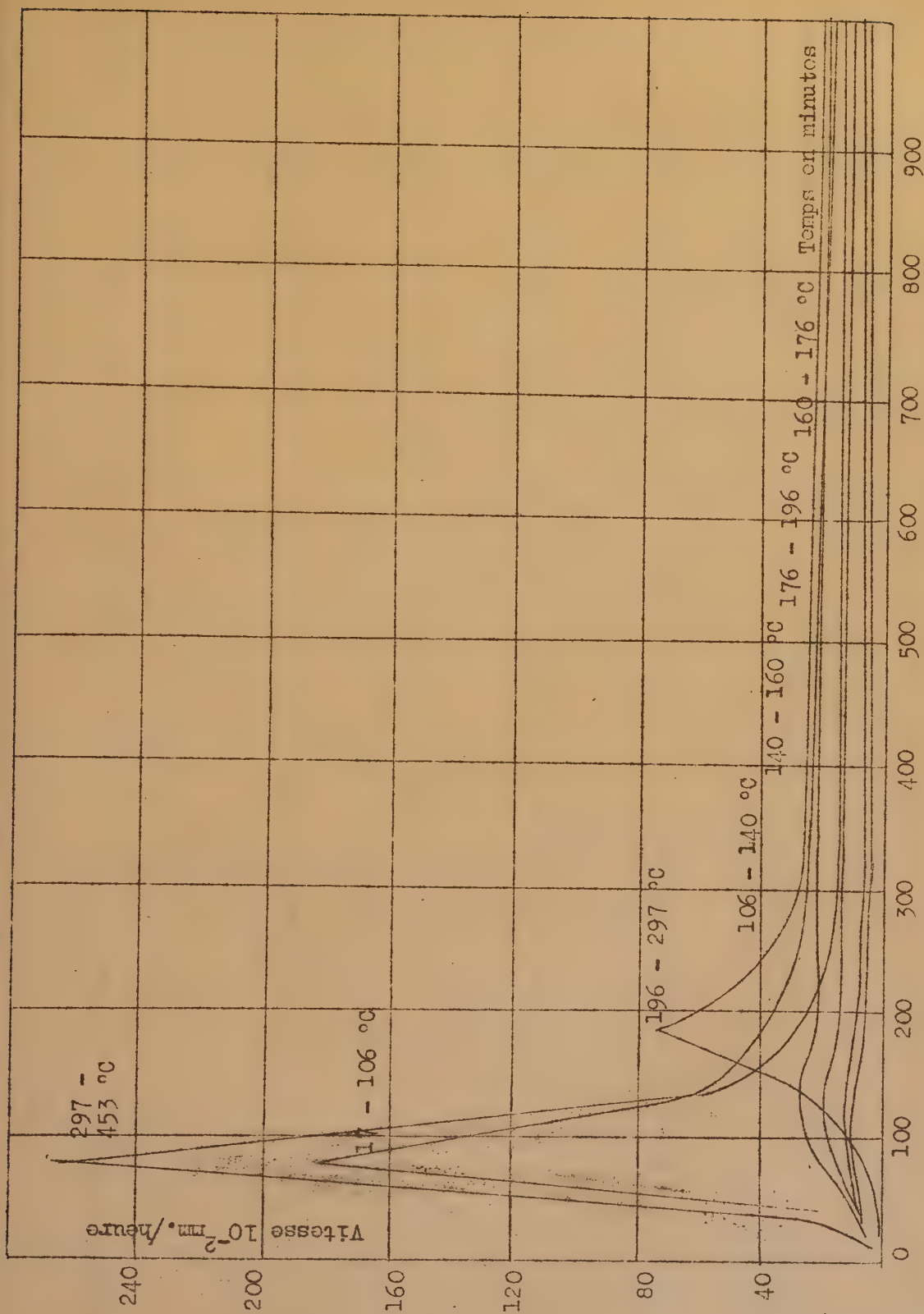


Figure 9 - Vitesse de désorption des gaz de l'adsorbant B.H au cours des divers essais, en fonction du temps.

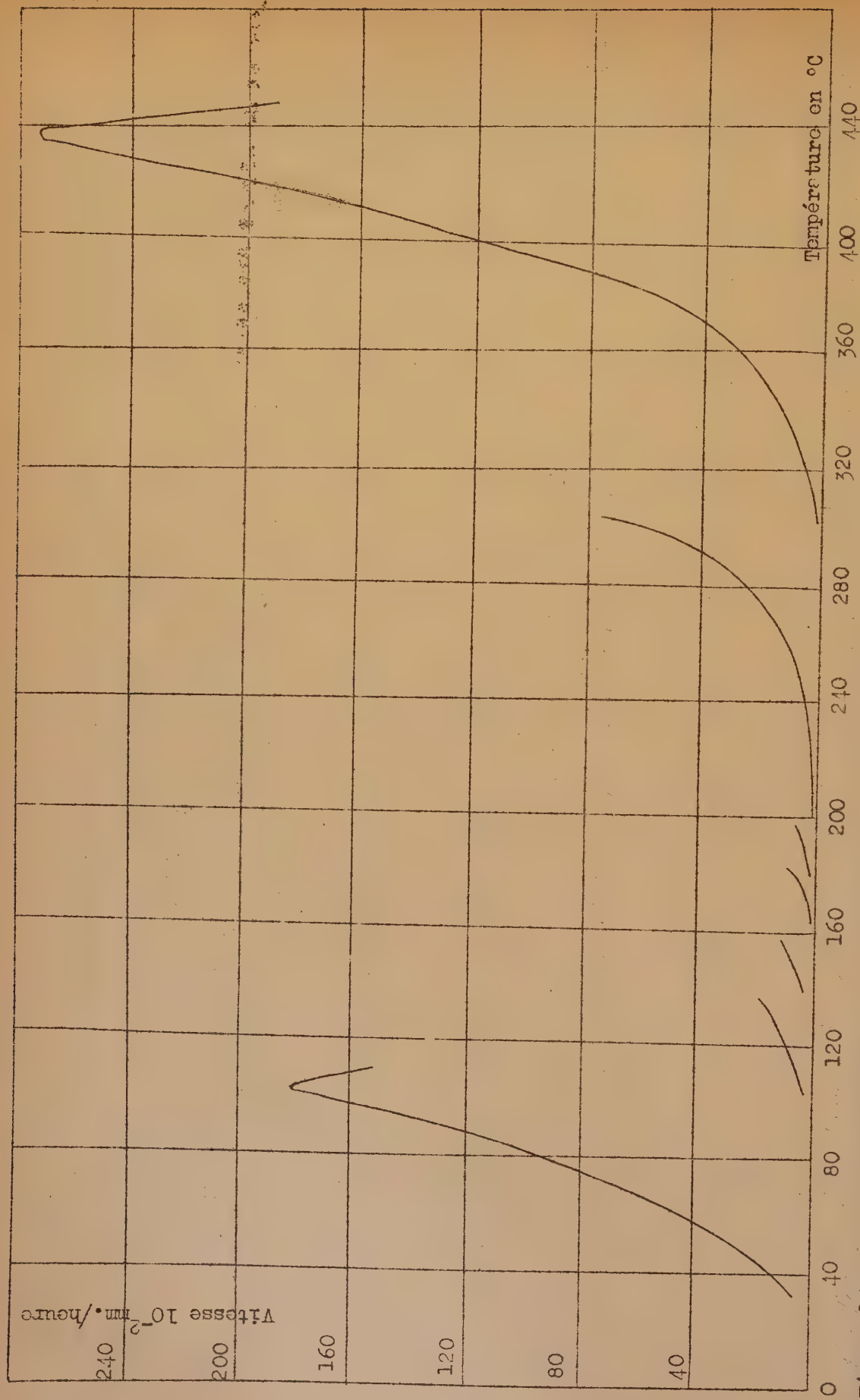


Figure 10 - Vitesse de désorption en fonction de la température maintenue sur le catalyseur, (essai B.H.).

riation de la pression en fonction du temps (fig. 8 et 8 bis) de la variation de la vitesse en fonction du temps (fig. 9) et de la température (fig. 10) ont été construites. Il convient de noter l'allure exponentielle des courbes de vitesse au début de chaque opération, quand la température s'élève, le point d'inflexion des courbes, pression-temps, qui correspond au maximum de vitesse, coïncide sensiblement avec l'instant où le nouveau palier de température est atteint.

On voit toutefois qu'en fin de montée de température à 106°C et à 453°C la vitesse de désorption décroît quelques minutes avant que le palier de température ne soit atteint. Cette observation a été faite également dans d'autres cas analogues. Cette diminution de vitesse de désorption en fin de montée de température se produit quand un grand intervalle sépare deux paliers consécutifs. Dans ce cas l'accroissement de la vitesse est considérable. Le volume désorbé est déjà important par rapport au volume désorbable à la température atteinte et il faut voir dans la raréfaction des molécules désorbables de la phase adsorbée la raison principale de la diminution de la vitesse de désorption quelque temps avant le moment où le maximum de température est atteint. On constate aisément que, dans ces cas la vitesse de désorption décroît très rapidement d'abord, puis très lentement par la suite. Au contraire, quand l'écart entre deux paliers est faible, les variations de vitesse sont moins brutales; l'accroissement de la vitesse est plus

TABLEAU II

Variation de l'expression $\varphi = \log dp'/dt - \log(p'_0 - p)$ en fonction de l'inverse de la température absolue.

17-106°C.			106-140°C.			140-160°C.			160-176°C.		
$10^3/T$		φ	$10^3/T$		φ	$10^3/T$		φ	$10^3/T$		φ
3,281		-5,606	2,635		-5,596	2,408		-5,422	2,309		-5,429
3,137		-5,161	2,629		-5,505	2,400		-5,352	2,294		-5,298
2,996		-4,806	2,600		-5,352	2,392		-5,304	2,275		-5,202
2,892		-4,441	2,554		-5,154	2,385		-5,295	2,259		-5,129
2,805		-4,213	2,501		-5,017	2,378		-5,272	2,252		-5,114
2,734		-4,042	2,469		-4,954	2,372		-5,251	2,250		-5,099
2,681		-3,961	2,453		-4,901	2,366		-5,230	2,234		-5,056
			2,444		-4,803	2,354		-5,162	2,229		-5,031
			2,436		-4,748	2,336		-5,102	2,227		-5,010
			2,425		-4,741	2,320		-5,035			
			2,421		-4,727	2,312		-4,990			
			2,419		-4,722						
			2,419		-4,716						

176-196°C.			196-297°C.			297-453°C.		
$10^3/T$		φ	$10^3/T$		φ	$10^3/T$		φ
2,232		-5,565	2,124		-6,052	1,737		-5,542
2,218		-5,564	2,114		-6,067	1,679		-5,281
2,208		-5,468	2,102		-6,030	1,617		-4,989
2,184		-5,353	2,091		-6,012	1,561		-4,635
2,162		-5,296	2,080		-5,948	1,517		-4,307
2,152		-5,234	2,071		-5,933	1,475		-3,911
2,144		-5,203	2,061		-5,829	1,439		-3,700
2,136		-5,197	2,032		-5,623	1,410		-3,570
2,132		-5,168	1,990		-5,490	1,395		-3,565
			1,946		-5,261	1,380		-3,887
			1,878		-4,921			
			1,820		-4,630			
			1,787		-4,473			
			1,770		-4,259			

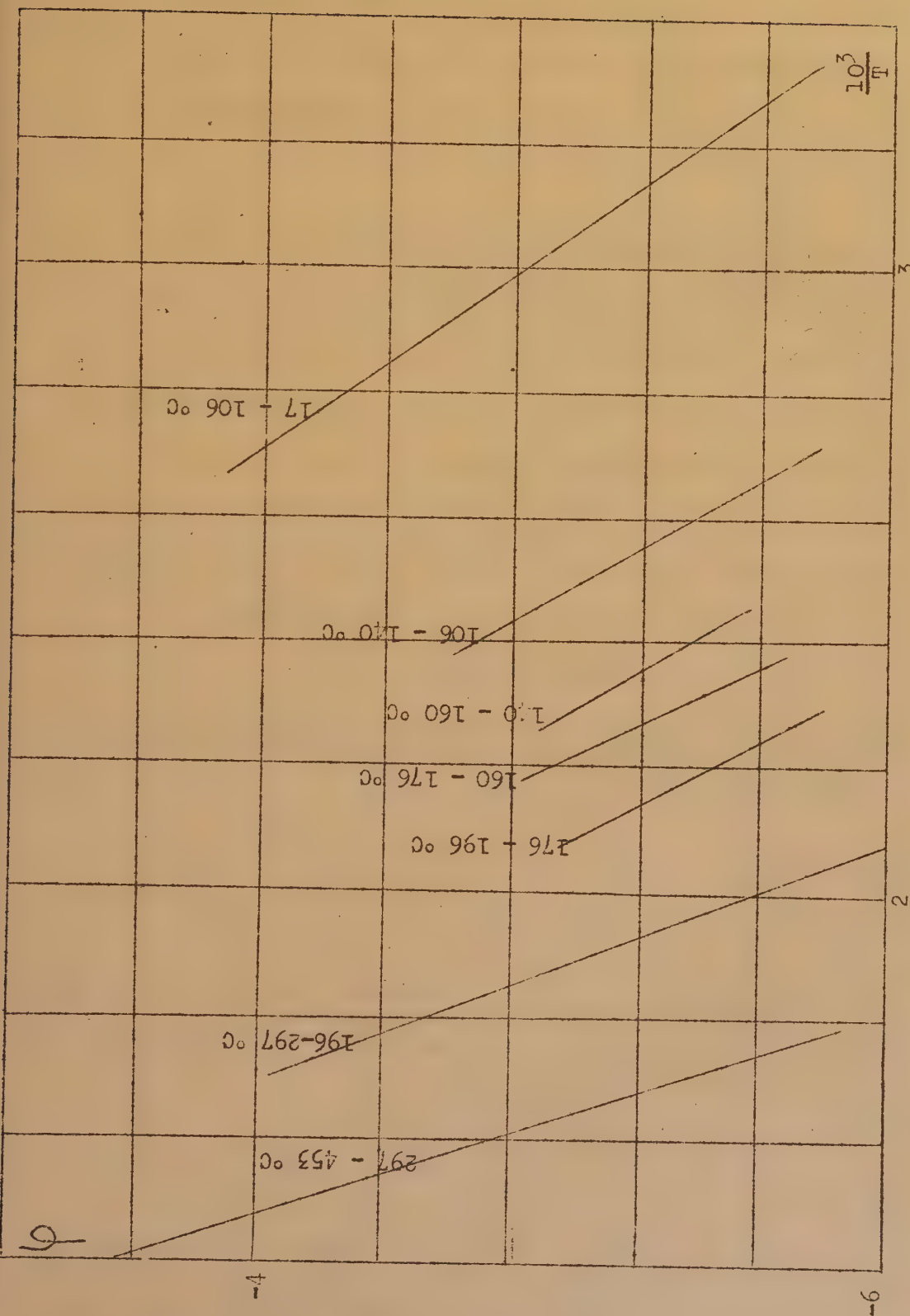


Figure 11 - Transformées linéaires obtenues pour B.H au cours des montées de température.

faible, mais sa diminution plus lente avec un maximum coïncidant strictement avec le début du palier.

A partir des mesures effectuées nous avons constaté qu'au cours de chaque montée de température l'expression (5)

$$\log\left(\frac{dp'}{dt}\right) - \log(p'_e - p') = \log(A/N) - Q/4,575T$$

était vérifiée. Le tableau II et la figure 11 donnent le détail des résultats obtenus sur B.H.. Il est donc facile de calculer ainsi l'énergie d'activation de désorption. Nous avons obtenu pour cette grandeur les valeurs figurant au tableau III. Les résultats numériques obtenus, pour un même palier de température, au cours des trois essais, sont en bon accord.

TABLEAU III

Valeurs de l'énergie d'activation de désorption Q (cal./mole) calculées au cours des montées de température (°C)

A.H.		B.H.		C.H.	
ΔT	Q	ΔT	Q	ΔT	Q
100-140	21.200	17-106	12.500	175-202	19.900
140-160	18.200	106-140	17.100	202-296	22.500
160-175	18.200	140-160	18.200	296-453	28.400
175-200	18.600	160-176	19.100		
		176-196	19.100		
		196-297	23.100		
		297-453	29.000		

Dans le tableau IV sont données pour l'échantillon B.H., les valeurs de k_2/N calculées à l'aide de la transformée linéaire (éq.7), du temps de demi-désorption

(eq. 10), de la vitesse de désorption au début du palier de température (eq. 12). Les trois méthodes de calcul fournissent des résultats très concordants pour les désorptions effectuées à 160 et 176°C. L'accord n'est plus qu'approximatif à 140 et 196°, il n'existe plus à 106, 297 et 453°C.

TABLEAU IV

Valeurs de k_2/N calculées, aux diverses températures (°C), à l'aide des équations (7), (10), (12); (ampoule B.H.)

T	$10^5 \cdot k_2/N$		
	eq. (7)	eq. (10)	eq. (12)
106	16	3,0	10,8
140	1,9	2,7	2,3
160	1,0	1,0	1,0
176	1,0	1,1	1,2
196	0,7	0,5	0,5
297	5,4	2,3	6,7
453	48	14,4	26

L'examen de la fonction $dp/dt = f'(p')$ confirme ces indications. A 140, 160, 176 et 196° la désorption obéit dans la limite de nos essais, à la loi du premier ordre. Simultanément, les valeurs trouvées pour k_2/N sont sinon identiques, du moins très voisines de celles calculées lors de la montée de température précédant la désorption à température constante.

Par contre, à 106, 297 et 453°, la désorption est beaucoup plus complexe, la loi du premier ordre n'étant plus satisfaite. Tout se passe comme s'il y avait au minimum deux types de plages adsorbantes, la désorption du premier type étant caractérisée par une valeur de

k_2/N très supérieure à celle trouvée au cours de la montée de température précédant immédiatement la désorption isotherme, alors que la désorption du second type de plage correspondrait à une valeur très inférieure de k_2/N . Mais ceci doit être rapproché du fait que les désorptions à 106, 297 et 453° sont consécutives à une montée de température de 100° ou même plus, alors que les autres désorptions succèdent à une montée bien plus réduite (de 16 à 34°). Etant donné ce petit écart de température, presque toutes les molécules d'hydrogène capables de se désorber sont fixées sur des centres d'affinité sensiblement égale pour ce gaz, et le processus de désorption peut obéir à une loi simple. Il est clair que ceci cesse d'être possible quand l'écart de température entre deux paliers est trop grand.

Au terme du traitement réducteur à 450°, la totalité des centres actifs n'est pas recouverte d'hydrogène, puisque les volumes des désorbats A.H. et B.H. sont plus grands que celui du désorbat C.H., du moins jusqu'à 175°. Au delà de cette température, c'est au contraire l'échantillon de catalyseur C.H., qui libère un peu plus d'hydrogène, comme nous le verrons ultérieurement, (tableaux VI et VIIbis).

Il y a donc une augmentation très sensible du volume de la phase adsorbée lorsqu'on ramène le catalyseur de 450° à 175° en atmosphère d'hydrogène, puis ce

volume ne croît plus que très peu quand on prolonge la durée du traitement à 175°. Ces observations sont clairement mises en évidence par les courbes de la figure 12 où le volume d'hydrogène désorbé est porté en fonction de la température.

La capacité de sorption du catalyseur diminue nettement un peu au-dessus de 200°, ceci doit être relié au changement dans le sens de variation de k_2/N avec la température que le tableau IV révèle nettement entre 196 et 297°.

Remarquons à ce propos que Goepfert⁽¹⁸⁾, étudiant le volume limite d'hydrogène adsorbable sur des catalyseurs de même type, obtenait des valeurs comparables aux nôtres à condition que l'on rapproche les valeurs des volumes adsorbés dans les conditions opératoires qu'il avait choisies (456°K.), de celles des volumes totaux désorbés depuis la température ambiante jusqu'à une température voisine de celle où il expérimentait. Compte tenu de cette remarque, nous constatons que nos valeurs sont également voisines de celles obtenues par Tröesch⁽³⁴⁾ au cours de l'étude de l'adsorption d'hydrogène sur les mêmes catalyseurs (tableau V).

On notera toutefois que, dans notre cas, les valeurs trouvées ne constituent pas les valeurs limites puisque les désorptions effectuées au delà de 175°C permettent de collecter des quantités importantes de gaz adsorbés. Nous constatons également que les mesures

TABLEAU V

Comparaison entre le volume d'hydrogène limite adsorbable par gramme des catalyseurs C.I.10, C.I.23, C.I.40, et le volume d'hydrogène désorbé au cours de l'étude des désorbats A.H. et B.H., depuis la température ambiante à 175°C.

Catalyseur	V(cm ³ /g)	T(°C)	Remarques
C.I.10	6,0	183	) Volume adsorbable limite (Goepfert)
C.I.23	4,9	183	
C.I.10	5,05	173	) Volume adsorbable limite (Troesch)
C.I.40	4,6	170	
C.I.39-A.H.	4,2	17-175	) Volume désorbé
C.I.39-B.H.	4,4	17-176	

des énergies d'activation de désorption de l'hydrogène aux diverses températures confirment l'hétérogénéité des propriétés adsorbantes d'un catalyseur fraîchement réduit, mise en évidence par Prettre et Goepfert⁽³⁾. Nous avons montré en effet que, sur certaines plages, l'hydrogène est fixé beaucoup plus énergiquement que sur d'autres. En outre on sait que Goepfert⁽¹⁸⁾ a observé une modification de mécanisme de l'adsorption d'hydrogène vers 230 - 250°C, modification qui est probablement en corrélation avec l'impossibilité d'obtenir en synthèse d'autres produits que du méthane au dessus de 225 - 230°. On peut rapprocher ces constatations du changement d'allure de la courbe B.H. de la figure 12, changement qui se produit vers ces températures. Nous observons donc au delà de 200°C

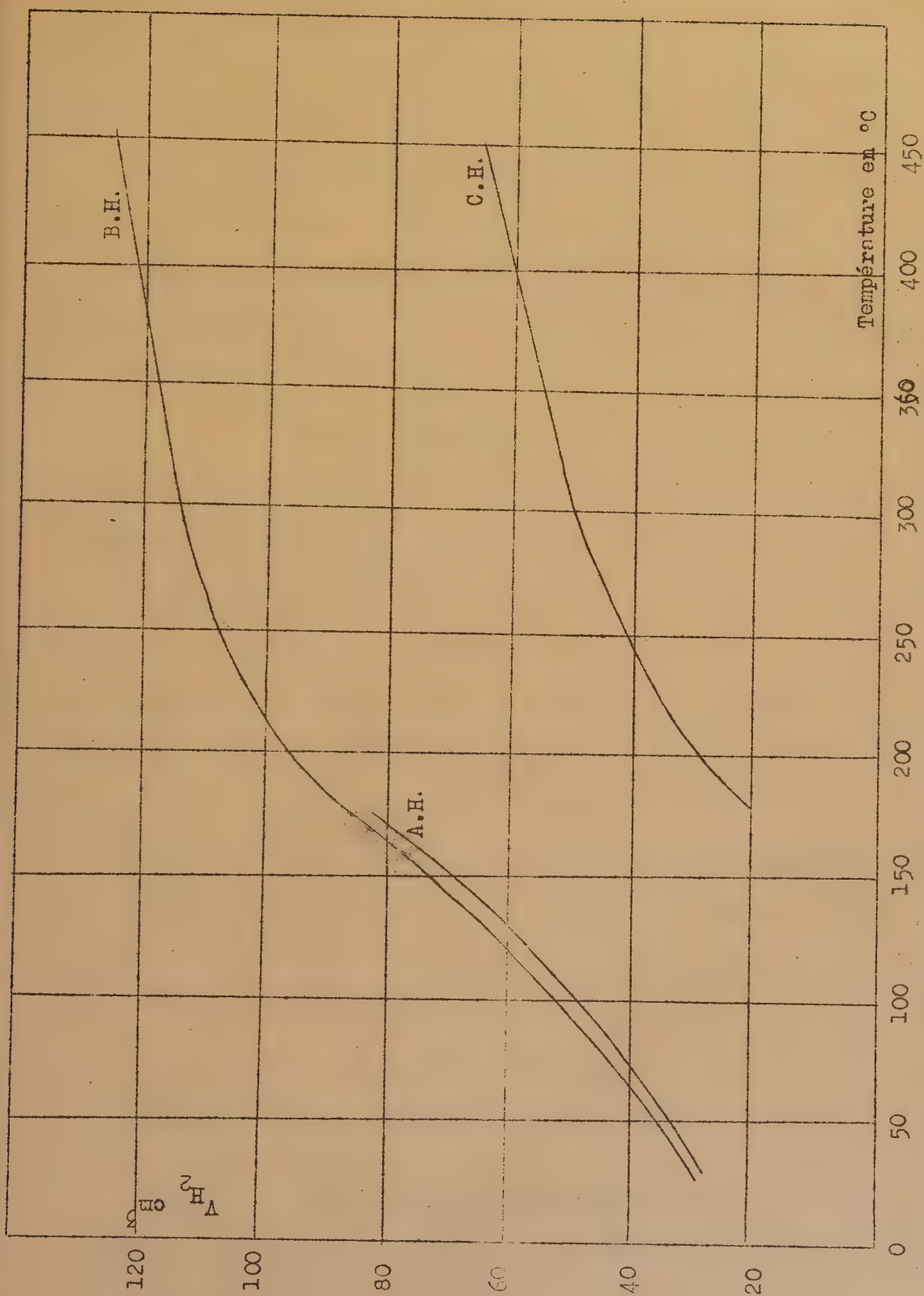


Figure 12 - Volume d'hydrogène désorbé en fonction de la température, (adsorbats A.H., B.H., C.H.) .

une nette diminution de la capacité de sorption du catalyseur vis à vis de l'hydrogène en même temps qu'une augmentation importante de l'énergie d'activation nécessaire à la désorption de l'hydrogène. Ces deux faits ne s'opposent pas à la formation préférentielle du méthane à ces températures. En effet, les molécules d'hydrogène, restant alors sur la surface du catalyseur, après une désorption préliminaire, à température légèrement plus basse, sont relativement peu nombreuses et solidement fixées: elles auront peu tendance à former des molécules hydrocarbonées. Par contre, si les molécules d'hydrogène susceptibles d'être désorbés sous vide, à plus basse température sont laissées sur la surface active, la forte concentration de l'adsorbat en molécules d'hydrogène d'autant plus facilement désorbables que la température est plus élevée, doit favoriser la formation exclusive de méthane. L'étude de la désorption de l'hydrogène adsorbé sur un catalyseur dans les conditions opératoires choisies par nous, nous permet de retrouver les propriétés observées sur les mêmes catalyseurs par de précédents chercheurs, en même temps qu'elle fournit une méthode d'estimation de l'activité hydrogénante du catalyseur en synthèse.

Composition des gaz désorbés

Les résultats analytiques des tableaux VI et VIIbis montrent que si l'hydrogène est de beaucoup le constituant le plus important des diverses fractions

désorbées, certaines de ces fractions contiennent également d'autres individualités.

TABEAU VI

Composition des volumes de gaz désorbés à chaque température. (Désorbats A.H., B.H., C.H.)

T (°C)	V (cm ³)	V _{CO₂} (cm ³)	V _{CO} (cm ³)	V _{H₂} (cm ³)	V _{CH₄} (cm ³)	CO ₂ %	CO%	H ₂ %	CH ₄ %
<u>Désorbat A.H.</u>									
17	28,6	0	0,5	28,1	0	0	2,2	97,8	0
100	25,7	0	1,8	23,9	0	0	6,8	93,2	0
140	15,2	0,2	0	15,0	0	1,3	0	98,7	0
160	10,2	0	0,3	9,9	0	0	2,9	97,1	0
175	8,0	0,2	0,45	7,3	0,05	2,2	5,8	91,3	0,5
<u>Désorbat B.H.</u>									
17	35,7	0	1,5	30,5	3,6	0	4,3	85,5	10,2
106	25,0	0	0	25,0	0	0	0	100	0
140	15,0	0	0	15,0	0	0	0	100	0
160	13,2	0	0,1	12,2	0,9	0	0,8	92,4	6,8
176	5,7	0,03	0,4	5,1	0,1	0,6	7,7	89,8	1,9
196	11,4	0	1,2	10,2	0	0	10,9	89,1	0
297	16,1	0	0	16,1	0	0	0	100	0
453	16,1	4,1	0	12,0	0	25,4	0	74,6	0
<u>Désorbat C.H.</u>									
17)									
175)	21,9	0,1	0,6	21,1	0,1	0,4	2,5	96,5	0,4
203	8,2	0,1	0	7,4	0,7	1,2	0	89,8	9,0
298	21,2	0	0	21,2	0	0	0	100	0
453	22,8	6,2	0	16,6	0	27,1	0	72,9	0

On trouve tout d'abord du gaz carbonique. Ce produit de désorption est seul présent à côté de l'hydrogène quand le catalyseur est maintenu sous vide à 453°. Il ne peut alors résulter que de la décomposition de certains carbonates formés lors de l'élaboration du catalyseur et demeurés intacts au terme du traitement thermique réducteur.

TABLEAU Vibis

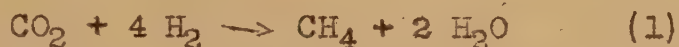
Evolution de la composition du volume total des gaz désorbés. (Ampoules A.H., B.H., C.H.)

T(°C)	V _t (cm ³)	CO ₂ %	CO%	H ₂ %	CH ₄ %
<u>Désorbat A.H.</u>					
17	28,6	0	2,2	97,8	0
100	54,3	0	4,1	95,9	0
140	69,5	0,3	3,2	96,4	0
160	79,7	0,3	3,1	96,5	0
175	87,7	0,4	3,4	96,1	0,05
<u>Désorbat B.H.</u>					
17	35,7	0	4,3	85,5	10,2
106	60,7	0	2,5	91,4	5,9
140	75,7	0	2,0	93,1	4,7
160	88,9	0	1,8	93,0	5,0
176	94,6	0,03	2,1	92,8	4,8
196	106,0	0,02	3,1	92,4	4,3
297	122,1	0,02	2,7	93,4	3,7
453	138,2	2,9	2,3	91,2	2,6
<u>Désorbat C.H.</u>					
17	) 21,9	0,3	2,5	96,5	0,5
175					
202	30,1	0,6	1,9	94,7	2,8
298	51,3	0,3	1,1	96,9	1,7
453	74,1	8,6	0,7	89,5	1,2
N.B. Les quantités d'eau recueillie dans le piège à neige carbonique ont été respectivement de: 6 mg., soit 7,4 cm³ de vapeur (A.H.), 24 mg., soit 29,8 cm³ de vapeur (B.H.), 25 mg., soit 31,3 cm³ de vapeur (C.H.).					

Ces constatations doivent être rapprochées des résultats obtenus par Perrin⁽¹³⁾ dans l'étude de la réduction des mêmes masses de contact. Même lorsqu'il est très prolongé, ce traitement entraîne une perte de poids inférieure à celle calculée sur la base des

effets d'une calcination à 900°C dans l'air et de la teneur en oxydes métalliques réductibles. L'écart observé trouve ici son explication dans une décomposition incomplète des carbonates plutôt que dans une réduction partielle de l'oxyde de nickel.

Mais Perrin (l.c.) observe également la disparition de toute trace de gaz carbonique à 350° et au delà dans les produits volatils du traitement réducteur. Il attribue ce fait à l'activité de sa masse de contact dans des réactions du type:



qui ainsi que nous allons le montrer ne peuvent manquer de se produire. Au contraire, dans nos essais de désorption les gaz extraits à partir de 300° ne contiennent plus de méthane (voir tableau VI). Cela n'a rien de surprenant car nos conditions expérimentales, pression de 10^{-4} mm., élimination presque complète de l'hydrogène adsorbé, s'opposent à la poursuite de la réaction (1), alors qu'elles favorisent évidemment la dissociation des carbonates.

Aux températures inférieures ou égales à 200°, les gaz désorbés contiennent de faibles proportions d'oxyde de carbone, de méthane et d'anhydride carbonique.

Lorsqu'il s'agit de gaz extraits en dessous du domaine de température de la synthèse (175-210°), ces trois individualités résultent évidemment de réactions chimiques qui se sont produites soit durant la réduction à 450°,

soit durant les traitements ultérieurs par l'hydrogène à 175°. Les chiffres du tableau VI montrent clairement que le principal effet d'un traitement prolongé à 175° est d'augmenter la quantité de méthane extractible par désorption à la température ordinaire (B.H.). Entre 100 et 150° environ, les gaz désorbés sont constitués par de l'hydrogène pur ou presque pur. Mais dès que l'on se rapproche du domaine de la synthèse, gaz carbonique, oxyde de carbone et méthane, réapparaissent dans le désorbat. Il peut s'agir encore d'individualités formées avant le début du traitement de désorption et plus énergiquement fixées sur les centres actifs du catalyseur. Mais il paraît incontestable que l'activité catalytique est au moins partiellement responsable de la réapparition de ces individualités, sinon leur présence dans les gaz extraits ne se limiterait pas aussi nettement à l'intervalle de température où le catalyseur est capable d'engendrer des hydrocarbures à partir du gaz de synthèse.

En résumé, l'examen de l'adsorbat de divers échantillons d'un catalyseur Fischer au nickel qui, après réduction, avait été maintenu ou non dans un courant d'hydrogène pur à la température minima de la synthèse, nous a fourni des indications nombreuses sur le comportement de ce catalyseur vis à vis de l'hy-

drogène.

L'étude cinétique de la désorption à température variable ou constante montre que l'hydrogène fixé sur le catalyseur commence de se désorber dès la température ordinaire, mais qu'il faut élever fortement la température pour extraire d'importants volumes de ces gaz. Dans le domaine de température de la synthèse, l'hydrogène exige, pour quitter la surface du catalyseur étudié, une énergie d'activation sensiblement constante, voisine de 19 K.cal. dans le cas présent. Mais il existe d'autres plages actives qui n'abandonnent l'hydrogène adsorbé qu'à température plus élevée, en nécessitant une énergie d'activation bien supérieure (23 à 29 K.cal.). Ce résultat doit être rapproché des variations d'activité catalytique de nos masses de contact avec la température: entre 175 et 210-220°, synthèse Fischer, au delà, synthèse Sabatier.

Les individualités identifiées à côté de l'hydrogène dans certaines fractions des gaz extraits apportent d'autre part l'explication de certains faits observés par Perrin (l.c.) dans l'étude du traitement thermique réducteur des mêmes catalyseurs.

Chapitre quatrième

ETUDE DE LA DESORPTION DE CATALYSEURS FISCHER-TROPSCH PLONGES APRES REDUCTION DANS UN COURANT DE METHANE

L'étude de l'adsorption et de la désorption du méthane est intéressante au même titre que celle de l'hydrogène, puisque le méthane est un élément important de la synthèse surtout comme produit de réaction éventuellement comme réactif (13)(14).

Goepfert⁽¹⁸⁾ a démontré que l'affinité de masses de contact Fischer pour le méthane est variable de l'une à l'autre, et a mis en évidence que seuls les catalyseurs ayant une affinité égale pour le méthane et pour l'hydrogène, sont aptes à faire participer le méthane à la synthèse. Le catalyseur C.I.39 que nous avons étudié présente ce caractère. Nous avons effectué deux études d'adsorbat. La première concerne la phase adsorbée du catalyseur maintenu, à 175°C pendant cinq heures, dans un courant de méthane, au terme de la réduction ($A.CH_4$). Lorsque cette première désorption fut achevée, un courant de méthane fut à nouveau envoyé, pendant cinq heures, sur le même échantillon porté à 175°C. Le nouvel adsorbat ($B.CH_4$) a été ensuite examiné comme le premier. Dans les deux cas, la désorption s'effectue en pompage continu, par paliers de température, jusqu'à 450°C. Le même catalyseur, a-

près la désorption $B.CH_4$, a d'autre part été plongé dans un courant d'hydrogène et ultérieurement désorbé (cf. chapitre cinquième).

Etude cinétique de la désorption.

C'est à partir des mesures de la pression des gaz refoulés par la pompe à diffusion (tableaux VII et VIIbis) que l'on calcule la vitesse de désorption à chaque instant (fig. 13 et 13bis). Avec toutes les montées de température nous avons obtenu une transformée linéaire en exprimant $\log dp'/dt - \log (p'_e - p') = Q$ en fonction de l'inverse de la température absolue (équ. 5). Les pentes de ces droites (fig. 14 et 14bis) nous ont fourni les valeurs de l'énergie d'activation de désorption (tableau VIII).

Ces valeurs sont très voisines pour les mêmes températures, et beaucoup plus élevées que celles trouvées au cours de la désorption B.H. (fig. 15). Toutefois à 200°C la valeur de Q calculée dans la désorption $A.CH_4$ est beaucoup plus faible que celle trouvée dans la désorption $B.CH_4$. Il y a là l'indice d'un changement de mécanisme de la désorption, changement qui ne se produit pas dans le cas de B.H. et est très atténué dans le cas du désorbat $B.CH_4$. L'étude cinétique doit être complétée par le calcul de la valeur de k_2/N soit à partir de la transformée linéaire en donnant à celle-ci sa valeur pour la température du palier (équ. 7), soit à partir du temps de demi-désorption (équ. 10) et de la vitesse ini-

TABLEAU VII

Variation de la pression des gaz désorbés aux diverses températures (désorbat A.C.H₄). La pression est celle qui s'établit dans le volume de 353lcm³; elle est exprimée en centièmes de millimètre de mercure; le temps est en minutes.

	17 -105°C	105 -147°C	147 -162°C	162 -176°C	176 -205°C	205 -309°C	309 -452°C
t	p	p	p	p	p	p	p
0	0	0	0	0	0	0	0
10	0,05	0,15	0,20	0,30	0,38	0,83	0,27
30	0,22	0,67	0,94	1,0	1,15	5,2	1,1
50	0,28	2,3	2,1	2,1	2,4	27,5	2,6
70	0,56	7,6	. .	. .	4,2	138,2	11,0
80	0,72	11,4	. .	. .	5,4	218,9	25,6
87	. .	. .	. .	. .	. .	273,5	. .
90	1,1	15,1	4,6	. .	6,7		43,9
100	1,5	18,7	. .	6,3	8,2		64,6
110	2,0	22,2	. .	. .	9,8		. .
120	2,9	. .	. .	. .	11,2		93,9
140	5,3	. .	. .	. .	. .		109,3
170	10,5	38,9	. .	. .	18,2		125,3
190	13,7	. .	. .	. .	. .		. .
200	. .	. .	. .	13,9	. .		. .
210	. .	. .	11,5	. .	. .		. .
220	. .	. .	. .	. .	25,1		. .
230	17,8	. .	. .	. .	. .		152,0
250	19,3	61,8	. .	. .	. .		. .
270	20,7	. .	14,8	. .	. .		. .
300	. .	70,0	. .	. .	. .		. .
330	24,1	. .	. .	. .	. .		. .
1200	. .	. .	. .	. .	131,1		243,9
1250	. .	. .	. .	80,9	. .		. .
1260	. .	154,1	. .	. .	. .		. .
1350	56,6	. .	70,5	. .	. .		. .
1450	60,0	. .	. .	. .	. .		. .
1500	. .	. .	. .	. .	. .		245,6
1530	. .	. .	. .	93,4	. .		. .
1550	62,4	. .	. .	. .	. .		. .
1560	. .	. .	79,0	. .	. .		. .
1650	64,3	. .	. .	. .	. .		. .
1605	. .	176,1	. .	. .	. .		. .
2590	. .	. .	. .	128,3	. .		. .
2650	80,4	. .	. .	. .	. .		. .
2670	. .	. .	110,9	. .	. .		. .
2700	. .	248,6	. .	. .	. .		. .
4140	. .	. .	. .	. .	340,0		. .

TABLEAU VII bis

Variation de la pression des gaz désorbés aux diverses températures (désorbat $B.CH_4$). La pression p est exprimée en centièmes de millimètre de mercure, le temps en minutes.

	21 -101°C	101 -164°C	164 -177°C	177 -203°C	203 -302°C	302 -452°C
t	p	p	p	p	p	p
10	0,07	. .	0,49	0,30	0,30	0,43
20	0,13	. .	0,79	0,50	0,60	1,1
30	0,22	. .	1,4	0,88	1,2	3,0
40	0,22	1,2	2,1	1,3	2,3	7,5
50	0,30	2,1	2,9	1,6	4,7	19,8
60	0,38	3,5	3,8	2,2	9,0	52,3
70	0,49	6,1	4,7	2,6	16,4	100,5
80	0,66	9,6	. .	3,5	27,2	152
90	0,83	14,9	6,4	4,4	. .	213
100	1,00	22,0	7,2	5,5	. .	283
110	1,17	31,2	. .	. .	89,4	
120	1,5	42,4	. .	7,7	111,2	
130	1,8	. .	. .	. .	128,1	
140	2,2	. .	. .	. .	142,1	
150	2,6	. .	. .	. .	. .	
160	3,1	. .	. .	. .	158,6	
170	3,6	. .	12,7	. .	. .	
180	. .	. .	. .	. .	171,1	
200	. .	107,5	15,1	. .	179,3	
300	8,3	148,5	. .	. .	. .	
1080	. .	. .	. .	. .	292,6	
1150	. .	270,0	. .	. .	. .	
1200	25,6	. .	. .	90,9	302,6	
1500	. .	. .	. .	. .	332,3	
1620	. .	. .	. .	107,9	. .	
1650	. .	306,1	. .	. .	. .	
2550	. .	. .	. .	. .	365,1	
2580	. .	. .	. .	140,6	. .	
2600	. .	351,2	. .	. .	. .	
4310	. .	. .	122,8	. .	. .	

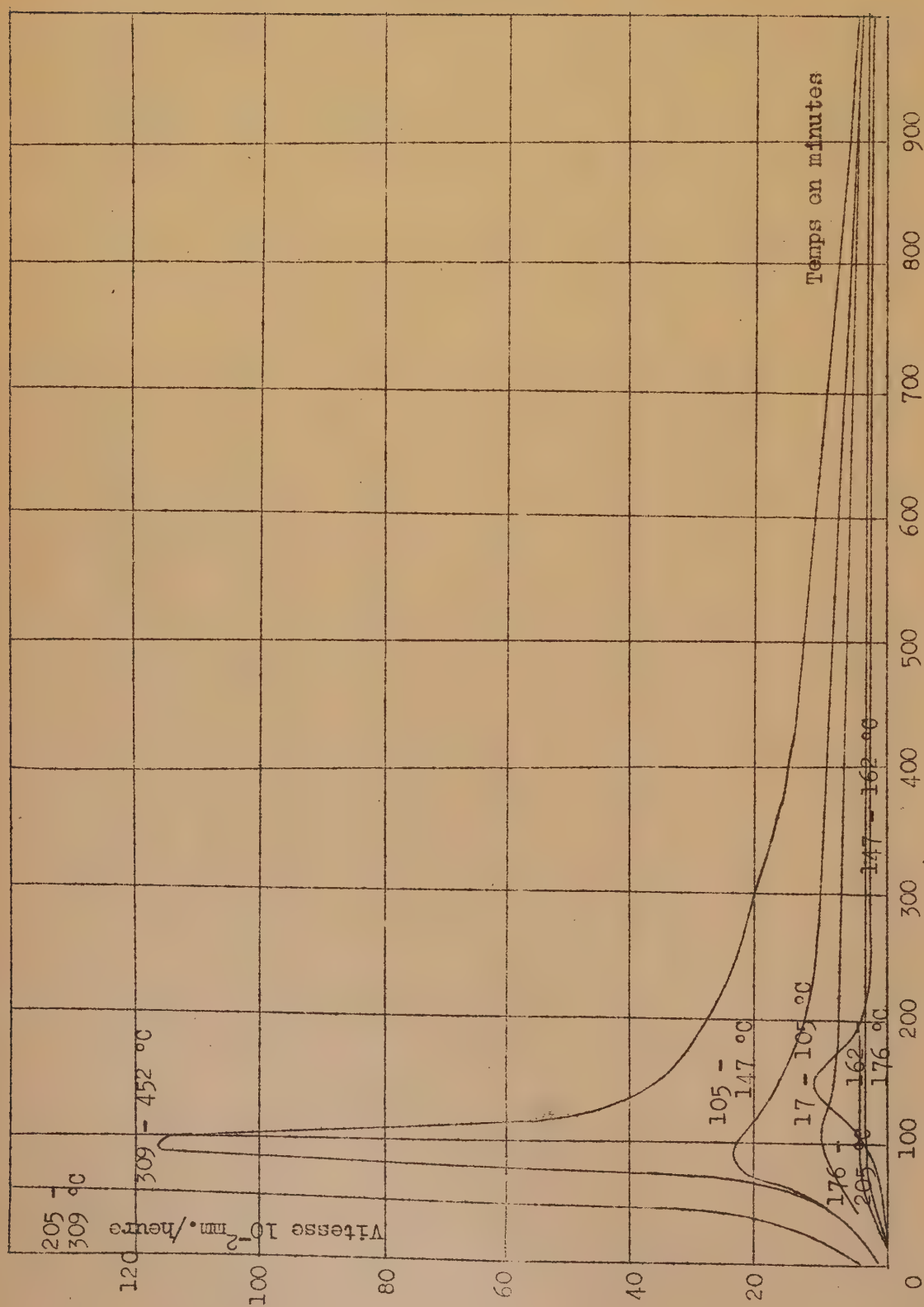


Figure 13 - Vitesse de désorption des gaz de l'adsorbant A.CH₄ au cours des divers essais en fonction du temps.

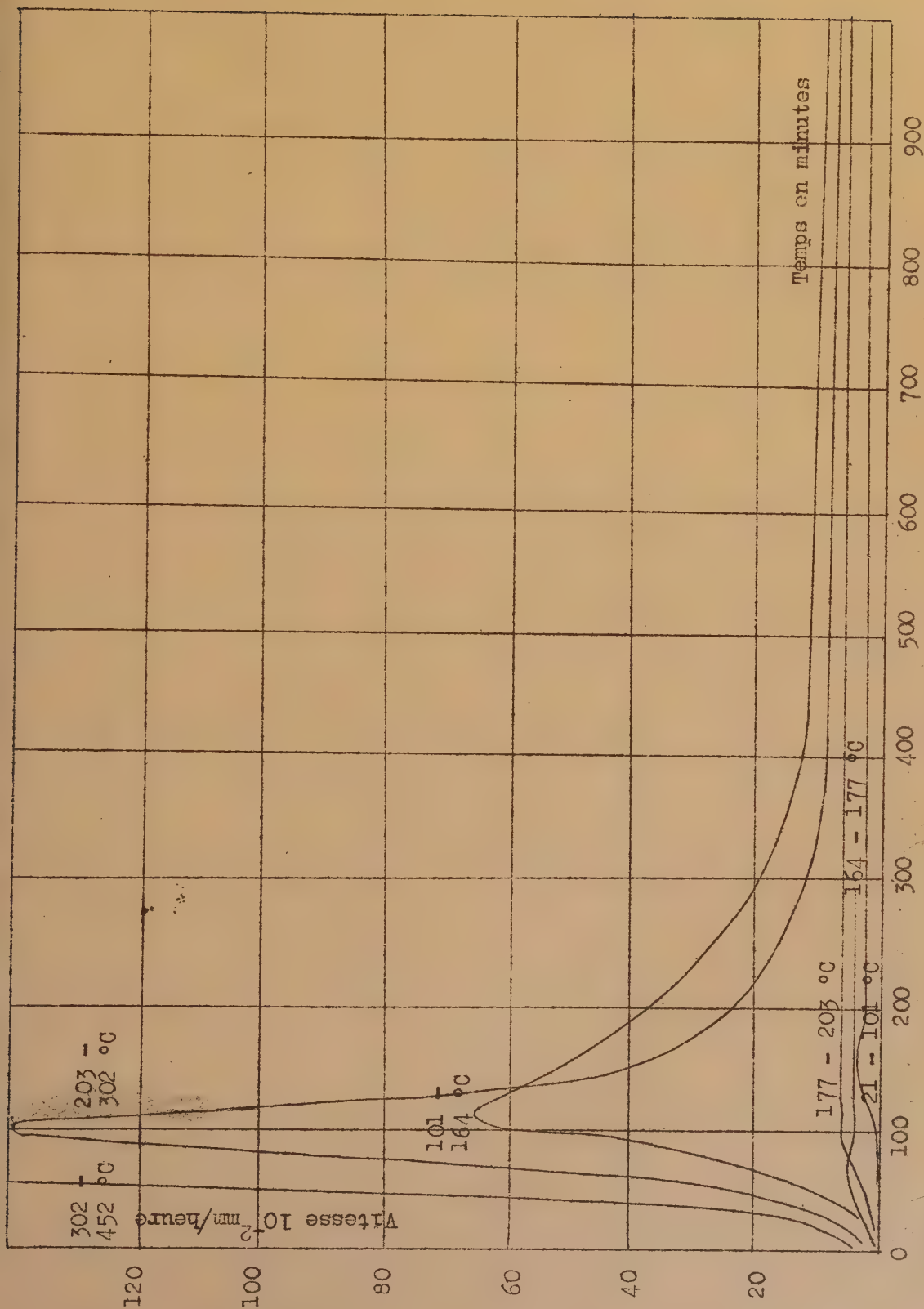


Figure 13 bis - Vitesse de désorption des gaz de l'adsorbant B.C.H.₄ au cours des divers essais en fonction du temps.

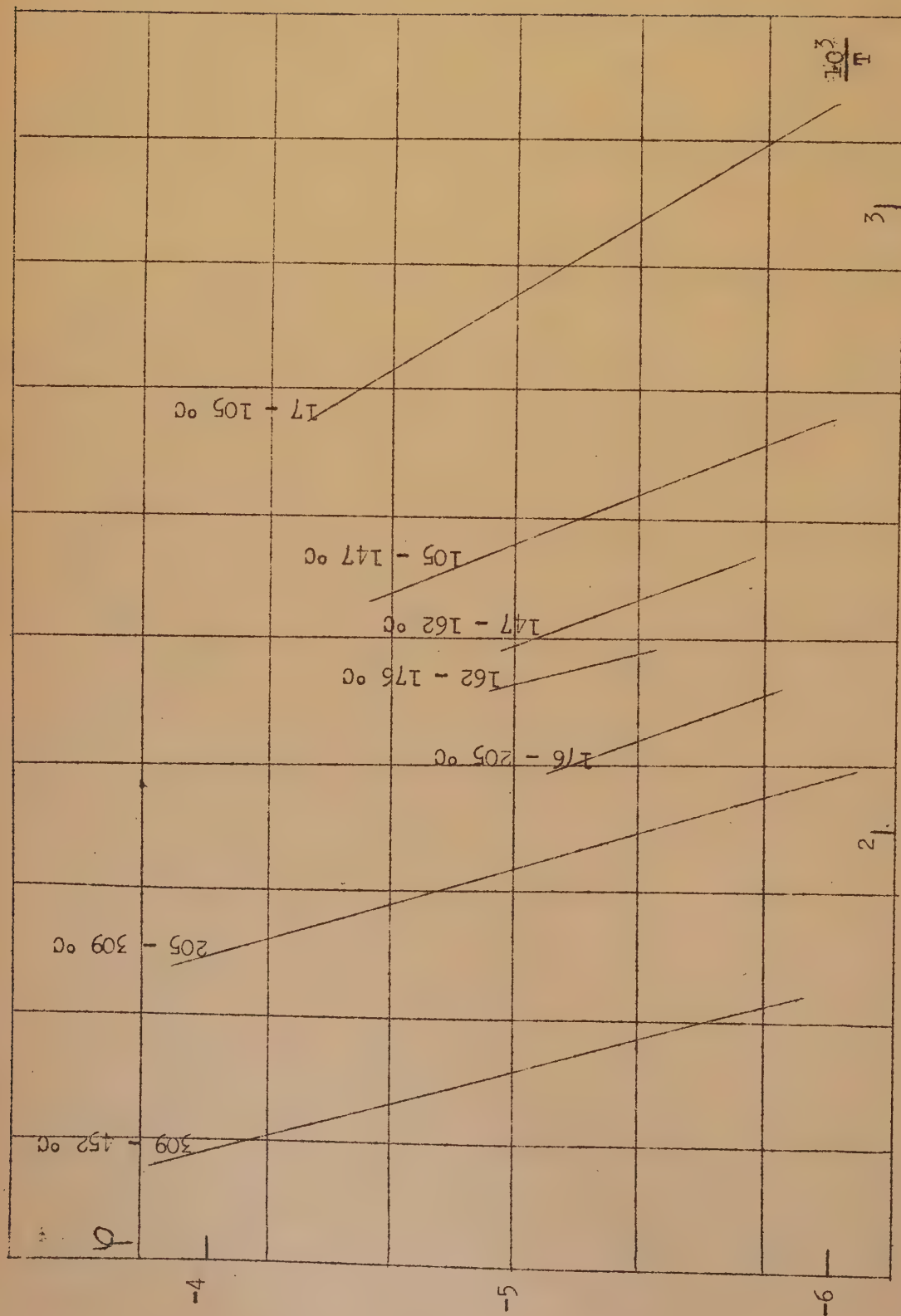


Figure 14 - Transformées linéaires obtenues pour $A.CH_4$ au cours des montées de température.

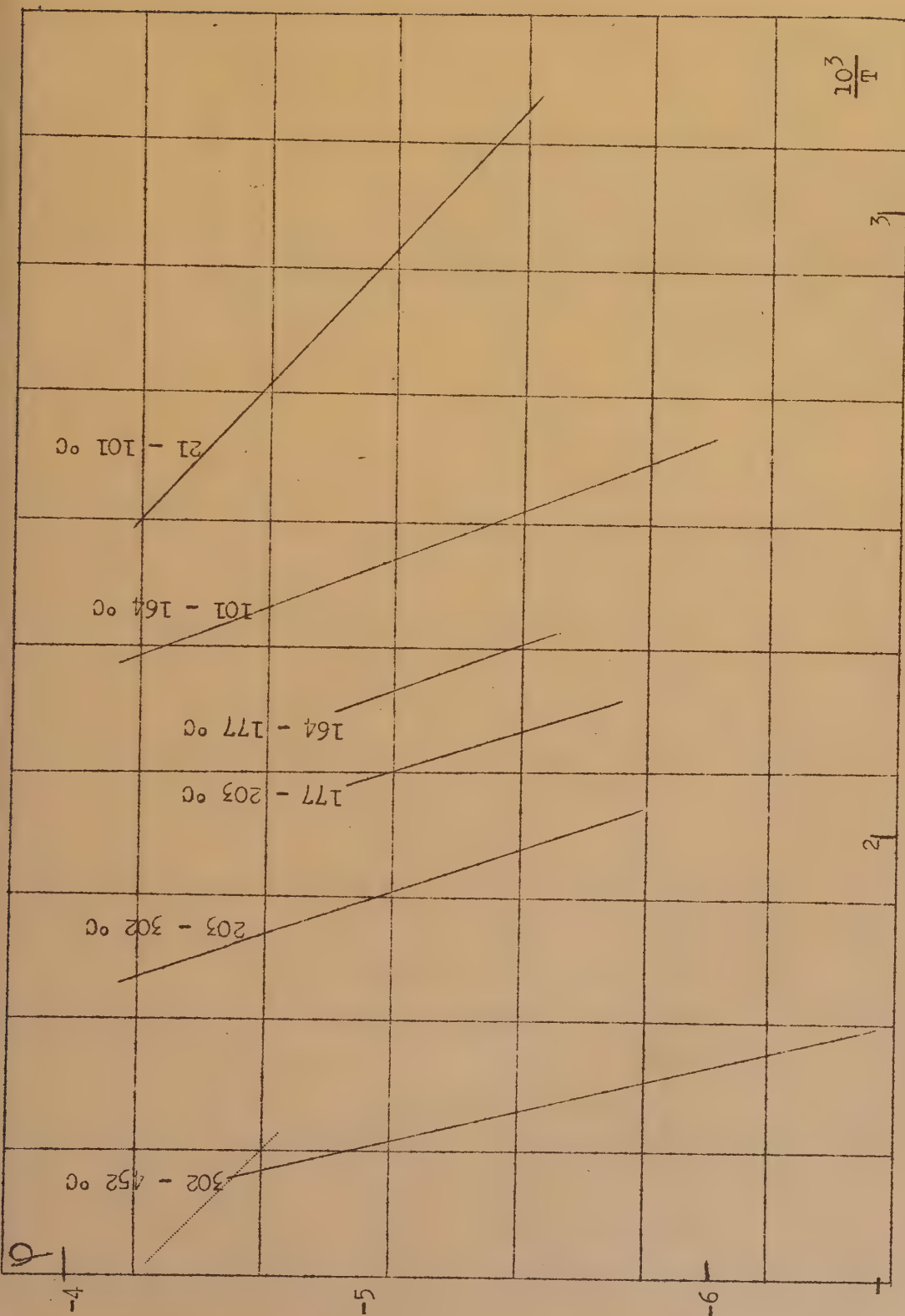


Figure 14 bis - Transformées linéaires obtenues pour B.CH. au cours des montées de température.

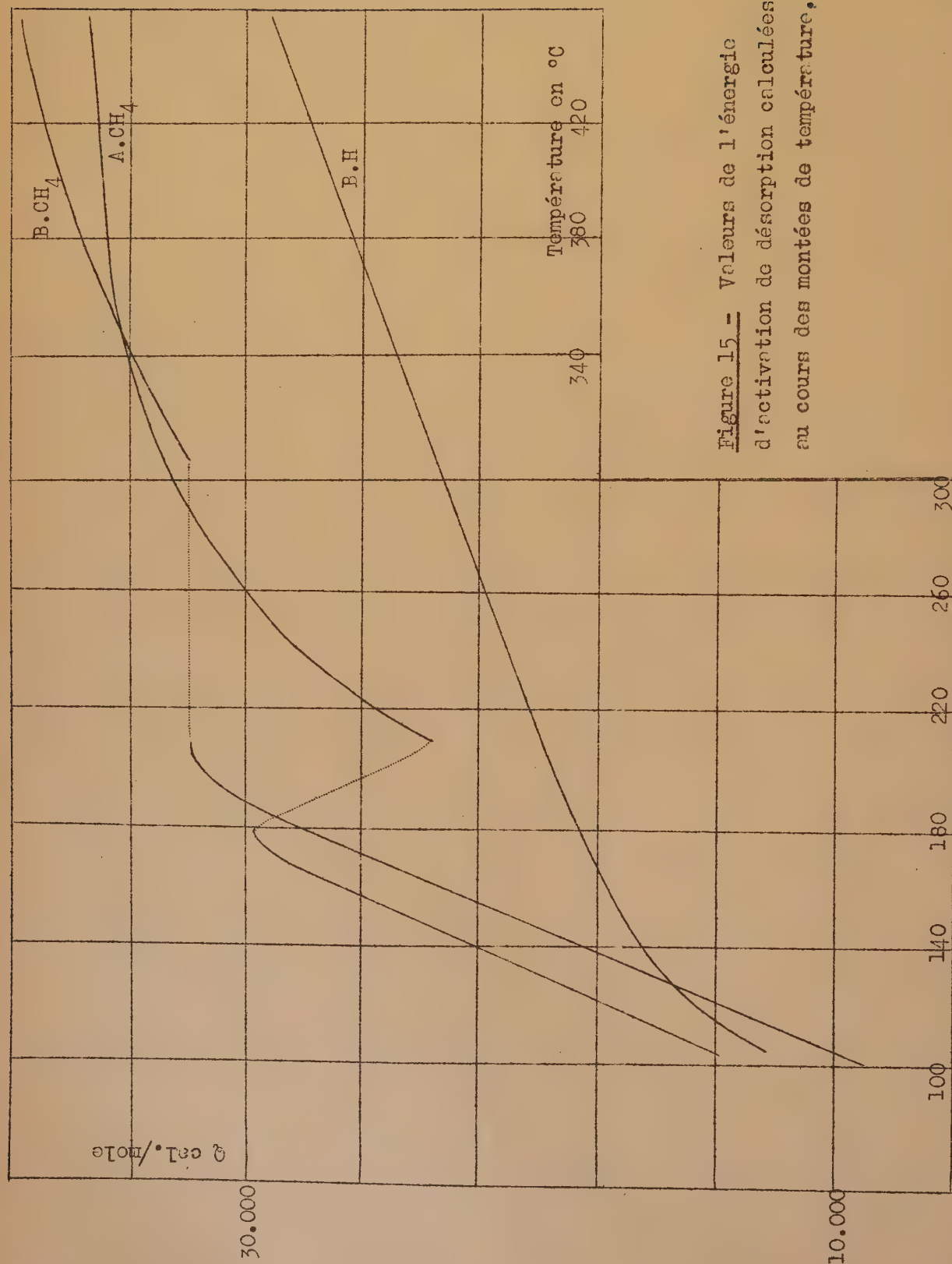


Figure 15 - Valeurs de l'énergie d'activation de désorption calculées au cours des montées de température.

TABLEAU VIII

Valeurs de l'énergie d'activation Q (cal./mole) calculées au cours des montées de température ($^{\circ}\text{C}$)

A.CH ₄		B.CH ₄	
ΔT	Q	ΔT	Q
17-105	14.300	21-171	9.100
105-147	23.700	101-164	23.900
147-162	29.100	164-177	29.600
162-176,5	30.100	177-203	31.900
176,5-205	23.900	203-302	32.400
205-309	33.500	302-452	37.800
309-452	35.400		11.600

TABLEAU IX

Valeurs de k_2/N calculées, aux diverses températures ($^{\circ}\text{C}$), à l'aide des équations (7), (10) et (12)

T		$10^5 \cdot k_2/N$		
		éq. (7)	éq. (10)	éq. (12)
A.CH ₄	105	5,0	1,5	4,1
	147	2,7	1,4	2,7
	162	1,0	1,2	1,0
	176	1,0	1,2	1,1
	205	0,7	1,5	0,8
	309	80,5	..	18,0
	452	87,5	8,6	17,6
B.CH ₄	101	3,4	2,5	3,7
	164	5,9	2,9	5,8
	177	1,2	..	1,3
	203	1,2	1,5	1,4
	302	29,5	4,4	13,2
	452	5,05	..	11,9

tiale (équ.12) (tableau IX). L'examen de ce tableau nous confirme les constatations que nous avons faites au cours de l'étude des ampoules A.H., B.H., C.H. à savoir que toute désorption isotherme consécutive à une faible montée de température, se comporte comme un phénomène homogène. Constatons également que les valeurs trouvées pour k_2/N sont dans les deux cas ($A.CH_4$ et $B.CH_4$) en bonne concordance.

Nous verrons par la suite que l'analyse des diverses fractions gazeuses désorbées montrent qu'elles sont constituées par des mélanges complexes dans lesquels chaque individualité représente une fraction non négligeable de l'ensemble. Néanmoins la désorption paraît comme un phénomène homogène au cours des montées de température et, dans certaines conditions à température constante. Il n'y a rien de surprenant. L'énergie d'activation de désorption calculée est celle nécessaire aux diverses individualités présentes pour s'échapper du catalyseur. Par conséquent, si des molécules de nature chimique différente acquièrent, à une température donnée, une énergie suffisante pour quitter la surface active, le phénomène de désorption se produit, sans se différencier nettement d'un phénomène analogue ne mettant en jeu que des molécules identiques.

Résultats analytiques.

Les gaz recueillis au cours de la désorption à chaque palier de température ont été mesurés et analysés. L'ensemble des résultats pour les deux désorbats se trouve groupé dans les tableaux X et XI.

TABLEAU X

Composition des volumes de gaz (cm^3) désorbés à chaque température ($^{\circ}\text{C}$).

T	V	$\text{CO}_2\%$	$\text{CO}\%$	$\text{H}_2\%$	$\text{HC}\%$
Désorbat A. CH_4					
17	24,3	0	1,0	5,0	94,0
105	3,8	25,1	14,2	11,8	48,9
147	11,0	10,0	37,5	7,2	45,2
162	5,1	47,4	6,3	8,5	37,8
176	5,7	49,3	3,2	8,1	39,4
205	15,8	46,5	4,1	7,4	42,0
309	62,9	89,6	0	10,4	0
452	11,2	51,3	7,5	41,0	0
Désorbat B. CH_4					
21	26,1	0	0	2,0	98,0
101	1,3	18,1	4,2	41,3	36,1 (38,1)
164	15,6	59,0	0	28,7	12,2 (21,3)
177	7,2	41,3	0,4	23,9	34,3
203	5,8	43,9	3,9	18,8	33,4 (35,3)
302	16,1	50,0	0	50,0	0
452	123,9	42,1	6,2	32,5	19,1

Si l'on porte en fonction de la température de désorption les quantités de gaz désorbés pour chacune des deux ampoules on obtient des courbes (fig. 16) sensiblement superposées jusqu'à 175°C puis très différentes au delà. La courbe obtenue pour le premier désorbat

TABLEAU XI

Evolution de la composition du volume total des gaz désorbés (cm^3) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$).

T	V_t	$\text{CO}_2\%$	$\text{CO}\%$	$\text{H}_2\%$	$\text{HC}\%$
Désorbat A. CH_4					
17	24,3	0	1,0	5,0	94,0
105	28,1	3,4	2,7	5,9	87,8
147	39,1	5,2	12,5	6,2	75,8
162	44,2	10,1	11,8	6,5	71,4
176	49,9	14,6	10,8	6,7	67,7
205	65,7	22,3	9,2	6,8	61,5
309	128,6	55,2	4,7	8,5	31,4
452	139,8	54,8	4,9	11,2	28,9
Désorbat B. CH_4					
21	26,1	0	0	2,0	98,0
101	27,4	0,8	0,2	3,8	95,1 (95,2)
164	43,0	21,9	0,1	12,8	65,0 (68,4)
177	50,2	24,7	0,15	14,4	60,6 (63,5)
203	56,0	26,7	0,5	14,8	57,8 (60,6)
302	72,1	31,9	0,4	22,7	44,9 (47,0)
452	196,0	58,3	4,1	28,9	28,7 (29,4)
N.B. Les quantités d'eau recueillie dans le piège à neige carbonique ont été respectivement de 21,6 mg., soit 26,8 cm^3 de vapeur (A. CH_4), 3 mg., soit 3,7 cm^3 de vapeur (B. CH_4).					

indique une capacité de sorption relativement forte de 200 à 300 $^{\circ}\text{C}$, faible ensuite. Par contre B. CH_4 présente une capacité de sorption réduite entre 200 et 300 $^{\circ}\text{C}$, ce qui correspond à une pente très faible de la courbe dans ce domaine de température; puis au delà de 300 $^{\circ}\text{C}$ la courbe remonte brusquement au point que les quantités totales de gaz désorbés après ce second traitement du catalyseur par le mé-

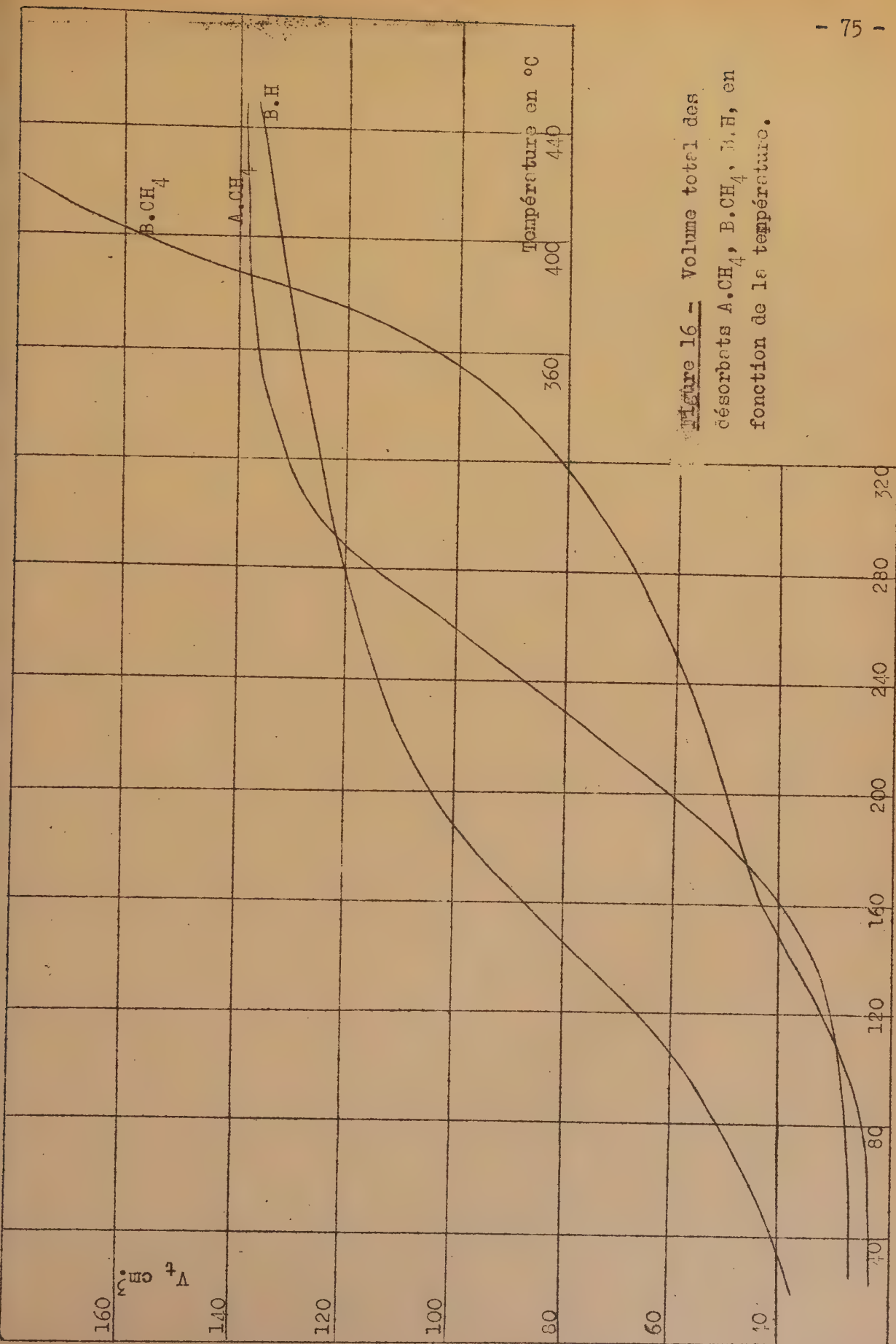


Figure 16 - Volume total des désorbats A.CH_4 , B.CH_4 , B.H , en fonction de la température.

thane sont supérieures à celles extraites au terme du premier traitement.

L'étude analytique des produits désorbés de A.CH₄ met en évidence plusieurs constatations. Jusqu'à 200°C, environ 40% des gaz retirés sont constitués par du méthane. Seule la fraction retirée à température ambiante est constituée par du méthane à peine souillé d'un peu d'hydrogène et de traces d'oxyde de carbone. Au delà de 200°C le méthane disparaît de la phase gazeuse: à ces températures il n'y aurait pas de méthane susceptible de se désorber ou, plus probablement, le cracking du méthane adsorbé serait complet du fait du vide poussé. Le pourcentage du gaz carbonique dans les produits de désorption est important à toute température particulièrement à 300°C. Nous verrons ultérieurement que le catalyseur brut sous vide, entre 200 et 300°C perd une grande quantité de CO₂. On trouve de faibles quantités d'hydrogène et d'oxyde de carbone dans chaque fraction, (à l'exception de la fraction 309°C qui ne contient pas d'oxyde de carbone).

L'analyse des gaz retirés de B.CH₄ conduit aux mêmes observations. Les pourcentages de méthane sont importants; la fraction retirée à 21°C est constituée presque uniquement de méthane; jusqu'à 200°C ce gaz entre pour 35% dans les fractions obtenues; il disparaît de la phase gazeuse recueillie à 300°C mais ré-

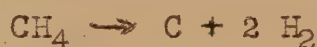
apparaît en quantité notable à 455°C. Nous avons également décelé des traces d'hydrocarbures plus lourds dans les gaz désorbés; toutefois, il n'y a pas condensation d'huile dans le piège à carbo-glace. Les fractions recueillies à 21 et 101°C sont pauvres en gaz carbonique celles désorbées ultérieurement en contiennent de 40 à 56%; à 455°C le dégagement de CO_2 est particulièrement important ($52,1 \text{ cm}^3$). L'hydrogène est un constituant appréciable de la phase adsorbée. Par contre sauf à 455°C les quantités d'oxyde de carbone obtenues sont très faibles.

En résumé la quantité totale de méthane extraite de B.CH_4 est supérieure à celle retirée de A.CH_4 . Le volume total d'hydrogène libéré par B.CH_4 est de quatre fois supérieur à celui contenu par A.CH_4 . Dans les deux cas, on n'a obtenu que peu d'oxyde de carbone et beaucoup de gaz carbonique.

A l'aide des observations précédentes nous allons essayer de dégager le mécanisme des réactions susceptibles de prendre naissance en phase adsorbée.

L'échantillon qui va fournir le désorbat A.CH_4 a été soumis, avant l'adsorption du méthane, à la réduction par l'hydrogène, et s'est donc chargé de ce gaz (cf. C.H.). Sa capacité de sorption vis à vis du méthane est diminuée par la concurrence d'adsorption mise en évidence par Troesch⁽³⁴⁾⁽³⁷⁾. Celui-ci a trouvé que l'hydrogène présent sur le catalyseur diminue la sur-

face accessible au méthane et ralentit la fixation de ce gaz sur les fractions encore libres de la surface active. En fait nous constatons que le volume total de méthane de B.CH₄ est supérieur à celui de A.CH₄. Ce fait vient corroborer les essais de Troesch, surtout si l'on pense que la présence d'hydrogène à la surface du catalyseur, en augmentant la concentration de ce gaz en phase adsorbée, tend à diminuer le rendement de la réaction de cracking du méthane. Les faibles quantités d'hydrogène présentes dans l'adsorbat A.CH₄ viennent confirmer cette hypothèse. Par contre au cours des essais B.CH₄ l'activité du catalyseur dans la réaction:



semble exaltée. En effet tout l'hydrogène retiré dans ce cas provient de méthane détruit.

La présence de faibles quantités d'oxyde de carbone dans les gaz désorbés s'explique facilement par la réduction, à l'aide de l'hydrogène ou du méthane, du gaz carbonique provenant des carbonates encore présents dans nos masses de contact.

En effet, pour expliquer la présence de grandes quantités de gaz carbonique dans les désorbats, il faut admettre qu'une partie des carbonates entrant dans la composition des catalyseurs n'a pas été détruite par les traitements antérieurs, action de l'hydrogène à 450°C et traitement sous vide. D'ailleurs

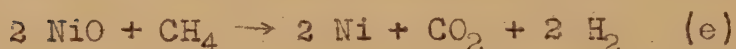
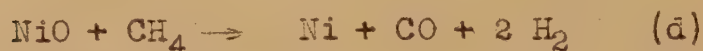
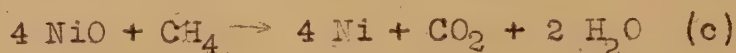
certaines auteurs étudiant l'activité d'un nickel préparé à partir du carbonate ont observé l'influence des conditions de séchage, précipitation et réduction du catalyseur sur la présence de CO_2 dans celui-ci⁽³⁸⁾. En particulier Prasad essayant de préparer l'oxyde de nickel à partir du carbonate doit atteindre 1.000°C sous courant d'air et 800°C sous vide pour obtenir l'oxyde à 100%. A 400°C sous vide il n'obtient qu'un oxyde à 95,4%, les impuretés étant constituées par du CO_2 et de l'eau⁽³⁹⁾.

Un fait surprenant est la différence des teneurs en CO_2 des désorbats A.H., B.H., C.H. d'une part, et des désorbats A. CH_4 et B. CH_4 d'autre part. Ceci s'explique si l'on compare les énergies d'activation de désorption des molécules fixées au catalyseur dans les deux cas. Dans les cas A. CH_4 et B. CH_4 , ces énergies sont bien supérieures à celles mesurées dans les cas A.H., B.H. et C.H.; par contre nous verrons qu'elles sont du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation de décarbonatation du catalyseur brut, énergie que nous avons également mesurée (cf. chapitre VI) et qui varie de 29.000 à 50.000 cal. Dans les cas B.H. et C.H. le CO_2 n'apparaît que dans les fractions désorbées à 450°C l'énergie d'activation mesurée dans chaque cas étant de l'ordre de 28.000 à 29.000 cal.. Les énergies d'activation mesurées pour A. CH_4 et B. CH_4 sont en général supérieures à ces valeurs, ce qui peut expliquer les quantités a-

bondantes de gaz carbonique recueilli. L'oxyde de nickel résiduel après décomposition du carbonate peut d'ailleurs réagir soit avec l'hydrogène:

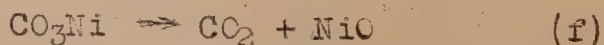


soit avec le méthane:



Le rendement de ces réactions aux températures étudiées, est faible à la pression atmosphérique; il est amélioré aux basses pressions, c'est pourquoi le gaz carbonique apparaît en grande quantité dans les gaz désorbés alors qu'il n'est pas décelable dans les gaz provenant d'un traitement réducteur à pression atmosphérique. Turkevitch et Taylor, au cours d'une étude de l'adsorption de l'éthylène sur un catalyseur $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, ont recueilli la phase gazeuse après avoir mis l'éthylène au contact du catalyseur à des températures et pendant des temps variables. Ils ont constaté dans plusieurs cas la présence de gaz carbonique et attribué sa formation à la réduction du catalyseur (40).

Notons également qu'il est possible d'expliquer la composition des gaz de A.CH_4 en faisant appel à la réaction de décarbonatation.



et aux réactions (c) et (d). Les réactions (f), (c),

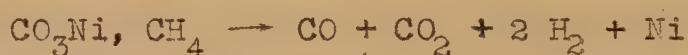
(d) et (e) expliqueraient la formation des individualités retirées de $B.CH_4$.

Les réactions de dissociation du méthane en phase adsorbée selon un processus mis en évidence par Taylor⁽⁹⁾ ont également lieu sur nos masses de contact puisque dans le second désorbat des homologues du méthane sont décelés.

L'étude des désorbats $A.CH_4$ et $B.CH_4$ ne met pas en évidence la formation de dépôt de carbone ni la carburation du catalyseur. Nous verrons au cours d'un prochain chapitre, que l'adsorption de l'hydrogène à $175^\circ C$ sur le catalyseur venant de fournir le désorbat $B.CH_4$, permet de constater une baisse notable d'activité. L'adsorbat n'est alors formé que d'eau et d'hydrogène. Il reste donc des oxydes réductibles dans la masse de contact. Le carbure de nickel et le carbone déposé, en admettant qu'ils se soient formés ne sont pas susceptibles d'être transformés en méthane.

Il semble également qu'il faille rapprocher ces diverses observations de celles de Perrin⁽¹³⁾ qui a constaté que les catalyseurs du type Ni - Al - Mn, aptes à faire participer le méthane à la synthèse sont relativement alcalins. Si, au cours de la préparation du catalyseur, après la précipitation par le carbonate de potassium, on multiplie les lavages de la pâte obtenue, le catalyseur est très hydrogénant et incapable de consommer du méthane. Si l'on diminue le nombre des

lavages, les propriétés hydrogénantes de la masse de contact diminuent en même temps qu'apparaît une certaine aptitude à faire participer le méthane à la synthèse. Le rapprochement mérite d'être fait entre ces constatations et les résultats que nous avons obtenus au cours des désorptions A.CH₄ et B.CH₄. Le méthane serait donc adsorbé préférentiellement sur des plages où restent de faibles quantités de carbonate avec lequel il formerait des "complexes" détruits lors de la désorption selon des schémas tels que:



Ces processus simples, en accord avec les observations de Perrin expliqueraient de façon satisfaisante pourquoi la désorption du méthane adsorbé sur nos masses de contact provoque la formation de grandes quantités de gaz carbonique, alors que dans les mêmes conditions de température la désorption de l'hydrogène n'entraîne plus aucun phénomène analogue.

En résumé, au cours de l'examen d'adsorbats de catalyseurs plongés dans un courant de méthane, plusieurs faits ont été mis en évidence.

1°) la désorption d'un catalyseur dont l'adsorbat extrait par le vide constitue un mélange complexe, se présente néanmoins comme un phénomène relativement simple. En particulier la désorption isotherme, si elle

est consécutive à une faible montée de température ,
a tous les caractères d'un processus homogène simple.
Il est toujours possible de calculer, au cours de la
montée de température, l'énergie d'activation de désorption des molécules présentes sur la surface active.

2°) La présence de méthane en phase adsorbée facilite la décomposition des carbonates encore présents dans la masse catalytique.

3°) La réaction de cracking du méthane en phase adsorbée a été mise en évidence; les radicaux méthyles ou méthylènes, présents peuvent conduire à la formation d'hydrocarbures plus lourds que le méthane.

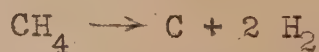
Chapitre cinquième

INFLUENCE DE L'ADSORPTION DU METHANE SUIVIE DE SA DESORPTION SUR L'APTITUDE ADSORBANTE DU CATALYSEUR VIS A VIS DE L'HYDROGENE.

Les études précédentes des adsorbats A.CH₄ et B.CH₄ ont permis de mettre en évidence certaines réactions capables de se produire en phase adsorbée, quand le catalyseur a été plongé dans un courant de méthane. En particulier, nous avons observé que la présence de méthane dans la phase adsorbée facilite la décarbonatation du catalyseur. Il y a donc réaction entre les composants de l'adsorbat et les constituants du catalyseur. La présence de quantités relativement importantes d'hydrogène dans les gaz constituant l'adsorbat B.CH₄ nous a suggéré plusieurs mécanismes de réaction. Bien que l'action du méthane sur les carbonates de nickel présents puisse expliquer la formation de gaz carbonique et d'hydrogène, il vient naturellement à l'esprit d'attribuer la présence d'hydrogène aux réactions de cracking du méthane accompagnées ou non de la carturation des atomes de nickel. Nous aurions dans le premier cas:



et dans le second:



De toute façon l'étude systématique de la désorption de catalyseurs plongés dans un courant de méthane dé-

montre l'extrême complexité des phénomènes réactionnels qui se produisent sur les catalyseurs, phénomènes qui ne semblent pas avoir été étudiés jusqu'ici. Nous avons vu que la présence d'hydrogène adsorbé entraîne une diminution de la quantité de méthane fixée sur le catalyseur. Ce fait a d'ailleurs été corroboré par les recherches de Troesch⁽³⁷⁾ montrant que le carbone déposé sur le catalyseur nuit à ses propriétés adsorbantes. Au cours d'adsorptions isothermes successives de méthane intercalées de désorption, cet auteur a mis en évidence la diminution du volume du méthane adsorbé. Dans ce cas, seule la surface active est diminuée; la vitesse spécifique d'adsorption n'est pas modifiée. L'observation de ce phénomène avait d'ailleurs été déjà faite par Taylor⁽⁶⁾⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾ et par Gœpfert⁽¹⁸⁾. Nous n'avons pas obtenu de résultats directement analogues puisque les quantités de méthane retirées de B.CH₄ sont supérieures à celles retirées de A.CH₄. Ceci n'est d'ailleurs vrai que si l'on considère la totalité de ce gaz extraite au cours de toute la désorption.

Jusqu'à 300°C, les volumes de méthane retirés de B.CH₄ sont inférieurs à ceux fournis par A.CH₄, ce qui justifierait, pour ces températures du moins, la diminution de la surface active, du fait, soit du dépôt de carbone sur le catalyseur, soit de la carburation du nickel. Qu'il y ait dépôt de carbone ou carburation, il ne semble pas que la question soit tranchée. Si pour cer-

tains⁽⁴³⁾ les deux réactions peuvent coexister du moins jusqu'à 420°C, d'autres n'ont pu obtenir de carbures de nickel par passage de méthane sur le métal réduit⁽⁴⁴⁾

A ce propos, signalons toutefois que Taylor⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁸⁾ étudiant l'hydrogénation de l'éthane sur le nickel, a observé dans certaines conditions expérimentales la formation de carbone sur la surface active. Seule une partie du carbone déposé est susceptible d'être hydrogénée, le reste empoisonne partiellement le catalyseur. Cette observation renouvelée⁽⁹⁾ a conduit Taylor à affirmer le caractère dissociant de l'adsorption activée des hydrocarbures saturés.

Göepfert⁽⁴⁶⁾ a constaté que le carbone déposé lors d'une dégradation non hydrogénante de l'éthane, ne s'hydrogène que très lentement en méthane. Troesch⁽³⁷⁾ dans une étude sur la dissociation du méthane en présence de catalyseurs analogues aux nôtres, a conclu à la carburation du catalyseur dans des essais où la désorption a été poursuivie jusqu'à ce que s'arrête l'augmentation de pression en aval de la pompe à diffusion.

Ayant étudié l'adsorption activée du méthane sur Ni réduit Kutckawa⁽⁴⁷⁾ a observé que la température de la désorption était responsable de la capacité de sorption ultérieure de la surface active. Si la désorption est faite à 250°C, cet auteur observe une diminution d'activité, qu'il attribue à la formation de carbure de nickel. Par contre, si la désorption est effectuée

à 170°C, l'adsorption peut être reproduite.

Quelle que soit la nature du carbone déposé, il nous a paru intéressant d'étudier la phase adsorbée qui se forme sur le catalyseur venant de fournir le désorbat $B.CH_4$, lorsqu'on le soumet à un courant d'hydrogène, pendant 24 heures à 175°C. Nous avons répertorié sous la rubrique D.H. l'ensemble des opérations de désorption ayant trait à cette dernière opération.

Cette étude a été poursuivie dans les mêmes conditions que précédemment. Les paliers de température choisis sont les suivants: 26 - 174 - 205 - 310 - 458°C. Les mesures effectuées permettent de construire les courbes de pression et de vitesse de désorption en fonction du temps de pompage (fig. 17 et 18). La montée de température lors du passage de 310 à 458°C. n'a pu être suivie. La vitesse croît exponentiellement avec la température sauf toutefois à la fin de la montée à 174°C et à la fin de la montée à 310°C, pour lesquelles, à partir de 95°C d'une part, de 300°C de l'autre, les courbes des vitesses s'infléchissent vers l'axe des températures.

L'équation (5) déduite des conceptions de Langmuir est toujours vérifiée. Pour le constater, nous avons calculé le premier terme de cette équation en prenant comme valeurs limites de la pression celles qui ont été mesurées en fin de désorption. Elles sont inférieures à celles que l'on devait atteindre, puisque

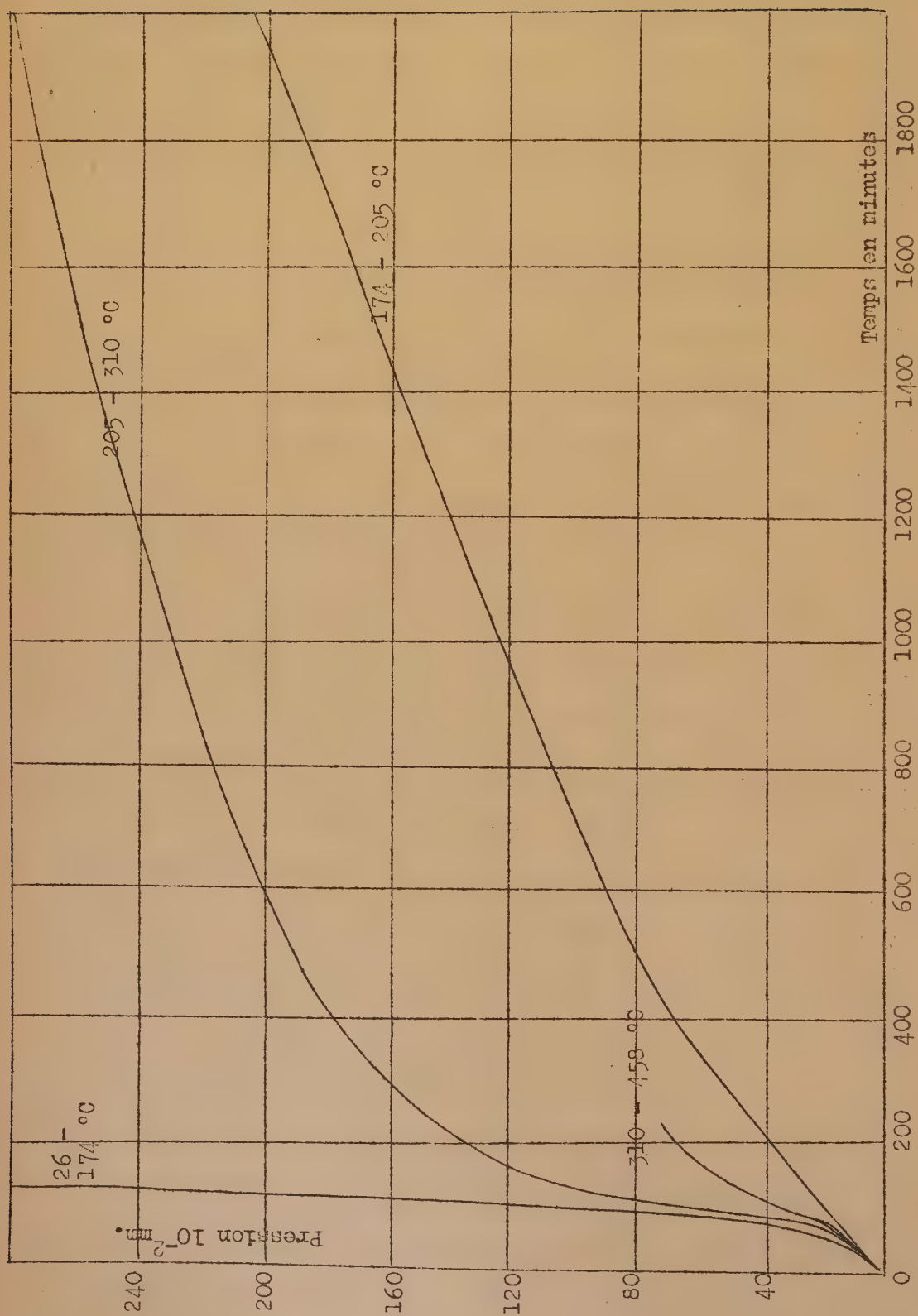


Figure 17 - Pression observée sur le volume en aval de la pompe à diffusion en fonction du temps. (essai D.H.)

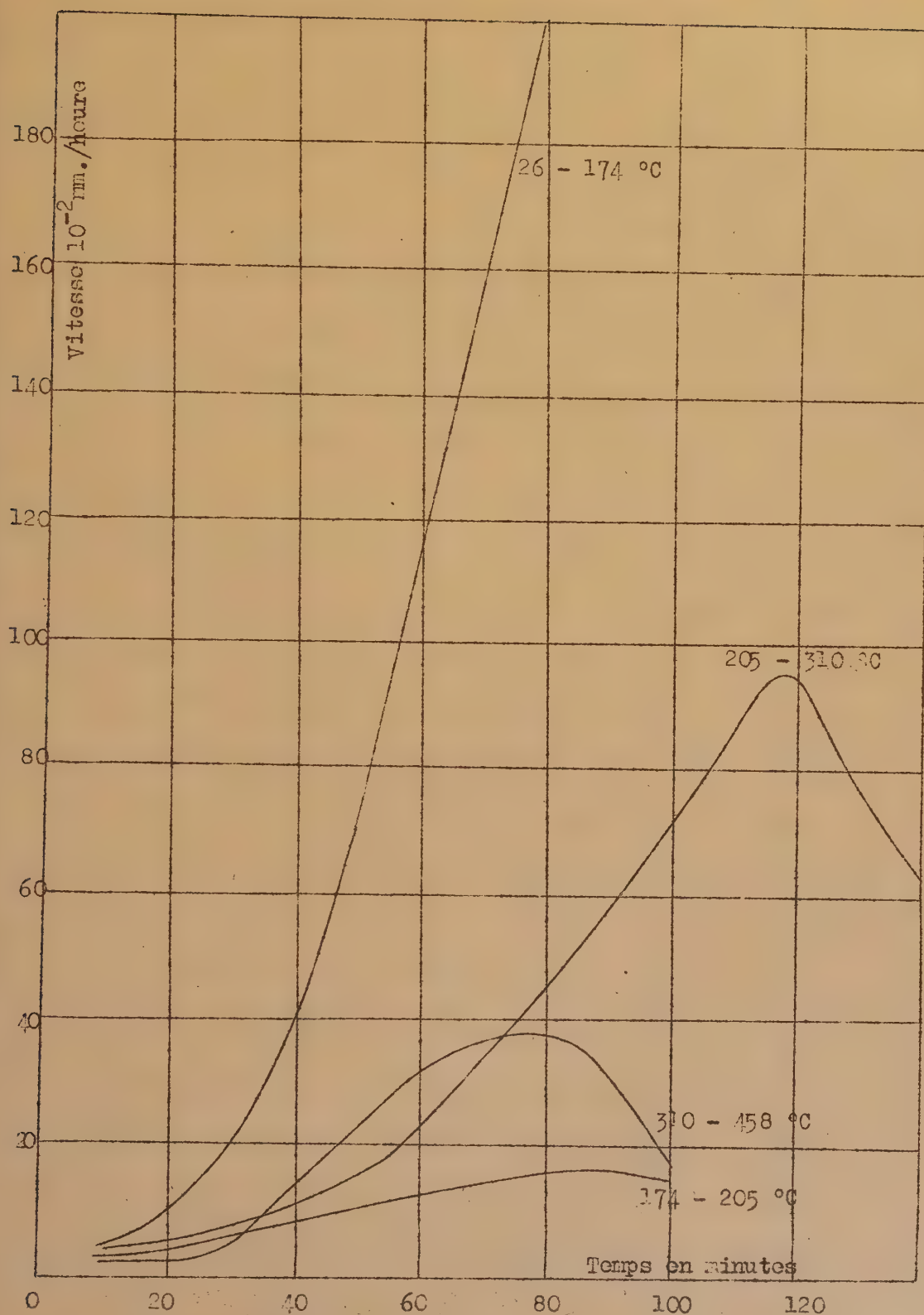


Figure 48 - Vitesse de désorption des gaz de l'adsorbant D.H. au cours des divers essais, en fonction du temps.

la vitesse de désorption n'est pas nulle mais très faible quand nous considérons la désorption comme terminée. Ce premier terme de l'équation (5) porté en fonction de l'inverse de la température absolue, nous donne des transformées linéaires (fig. 19) dont la pente permet de calculer facilement les énergies d'activation de désorption des molécules fixées sur le catalyseur. Pour la montée de température de 26 à 174°C nous n'avons retenu que la partie linéaire correspondant aux températures les plus faibles, donc à la partie exponentielle de la courbe des vitesses en fonction de la température. Les valeurs des énergies d'activation ainsi calculées sont de: 13.100 cal./mole, lors de la montée de 26 à 95°C, 19.300 cal./mole, de 174 à 205°C, 22.300 cal./mole, de 205 à 310°C. Si l'on compare ces valeurs à celles calculées dans des conditions analogues pour les adsorbats A.H., B.H., et C.H., on constate qu'elles sont du même ordre de grandeur.

Dans les mêmes conditions de température et de pression il faut donc fournir à une molécule d'hydrogène fixée sur le catalyseur la même énergie pour lui permettre de se désorber, quel que soit le traitement préalable subi par le catalyseur. Ceci montre dans le cas actuel, ou bien que le traitement hydrogénant de 24 heures à 175°C a complètement annulé l'effet des traitements successifs en courant de méthane en régé-

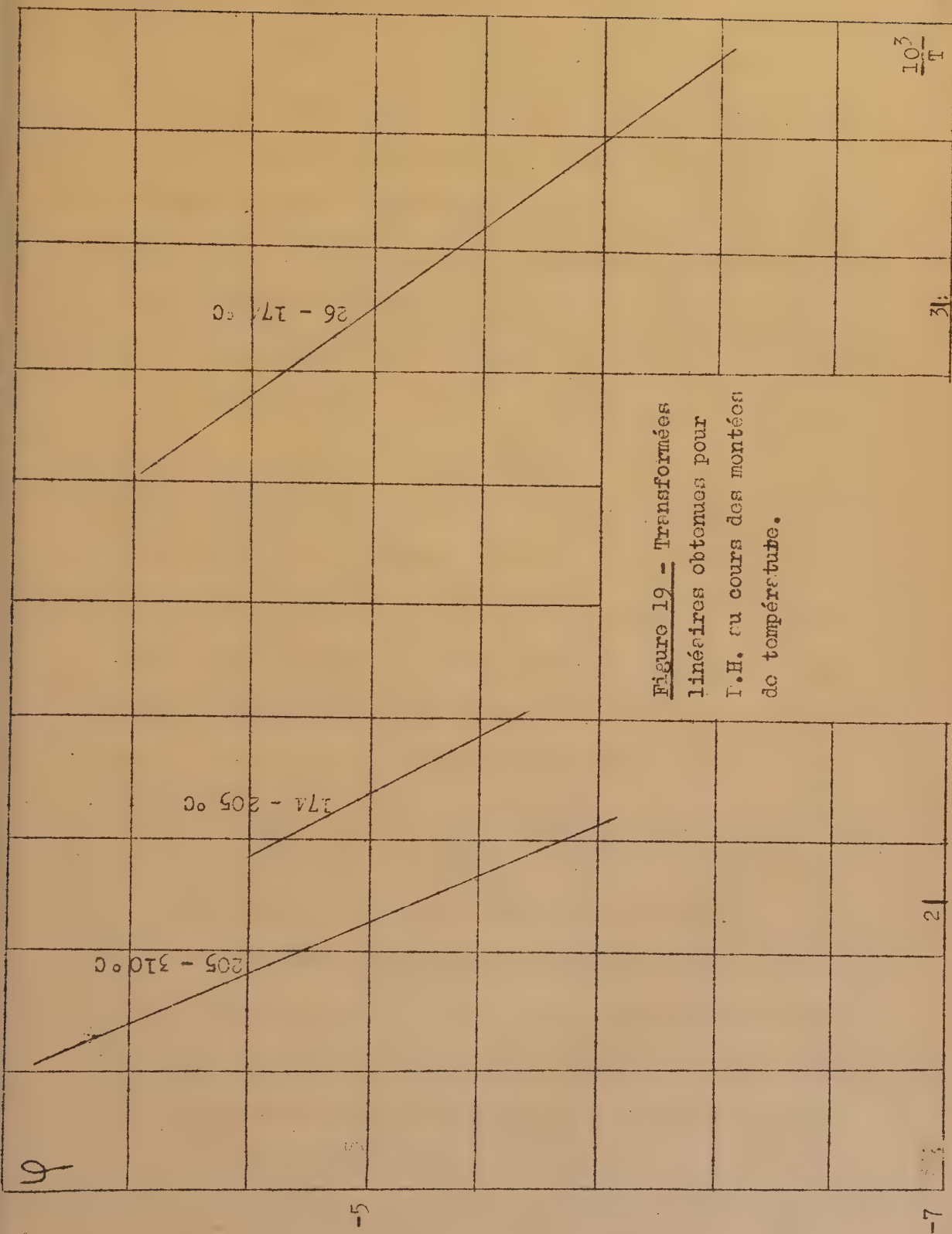


Figure 19 - Transformées
linéaires obtenues pour
I.H. au cours des montées
de température.

nérant totalement la masse active, ou bien que la présence de carbone déposé ou de carbure de nickel n'intervient pas sur les forces de liaison qui unissent le catalyseur et l'hydrogène adsorbé.

Nous avons vu précédemment qu'il était possible de calculer la valeur de k_2/N (k_2 étant la constante de vitesse de désorption et N le nombre de molécules à saturation) soit à partir de la transformée linéaire, soit à l'aide du temps de demi-désorption, soit encore au moyen de la vitesse de désorption mesurée à l'instant où le palier de température est atteint. Les anomalies observées en fin de montée de température pour les désorptions effectuées à 174 et 310°C, interdisent alors de recourir à ces méthodes. Mais pour la montée de 174 à 205° on peut trouver ainsi pour valeurs de k_2/N : $0,7 \cdot 10^{-5}$ (transformée linéaire) $1,2 \cdot 10^{-5}$ (temps de demi-réaction) et $1,7 \cdot 10^{-5}$ (vitesse initiale). Ces trois valeurs, quoique non identiques, sont en assez bon accord entre elles. Le phénomène de désorption observé est donc sensiblement homogène et la loi de désorption du premier ordre. Nous avons observé un fait semblable pour la désorption B.H. dans le même domaine de température. Les deux dernières valeurs de k_2/N sont supérieures à celles calculées à partir des mêmes données pour B.H.. Le nombre de molécules adsorbées à saturation serait plus faible dans le cas D.H.. On voit donc que, pour des

domaines de températures identiques, le catalyseur examiné ici se comporte vis à vis de l'hydrogène de manière tout à fait analogue à celle mise en évidence au chapitre III. Des anomalies sont apparues dans la vitesse de désorption en fin de montée de température quand celle-ci couvre une gamme de température assez étendue. Nous estimons que ces anomalies doivent être attribuées aux faibles quantités de gaz adsorbés, ce que l'étude qualitative et quantitative de l'adsorbat permet de vérifier.

Les résultats concernant les gaz désorbés à chaque température (volumes désorbés et composition de chacun d'entre eux) sont rassemblés dans le tableau XII et XIIbis. Nous avons tracé (fig.20) les courbes de volume total des désorbats B.H. et D.H. en fonction de la température de désorption.

TABLEAU XII

Composition des volumes de gaz (cm^3) désorbés à chaque température ($^{\circ}\text{C}$). (Désorbat D.H.)

T	V	$\text{CO}_2\%$	$\text{CO}\%$	$\text{H}_2\%$
26	28,4	0	0	100
174	49,3	0	0	100
205	12,1	0,4	3,2	96,4
310	14,1	0	0	100
458	5,9	33,9	0	66,1

TABEAU XIIbis

Evolution de la composition du volume total des gaz désorbés (cm^3) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$).
(Désorbat D.H.)

T	V_t	$\text{CO}_2 \%$	CO %	$\text{H}_2 \%$
26	28,4	C	0	100
174	77,7	C	0	100
205	89,8	0,05	0,45	99,5
310	103,9	0,04	0,4	99,55
458	109,8	1,9	0,4	97,7
quantité d'eau recueillie: 12 mg; soit $14,8 \text{ cm}^3$ de vapeur.				

Il est facile de constater que le volume de D.H. est, à chaque température, inférieur à celui de B.H. et de A.H., la différence étant assez faible dans ce dernier cas. Une confrontation des tableaux VI et XII permet de constater que, quel que soit le domaine de température étudié, l'adsorbat D.H. contient de 85 à 88% de la quantité d'hydrogène présent dans B.H..

Les gaz de l'adsorbat D.H. sont constitués principalement par de l'hydrogène. Néanmoins de 174 à 205°C nous avons recueilli de faibles quantités d'oxyde de carbone et des traces de gaz carbonique; de 205 à 310°C seul se désorbe de l'hydrogène; par contre à 458°C si la quantité du gaz retiré est très faible, $5,9 \text{ cm}^3$, le pourcentage de gaz carbonique est appréciable (de l'ordre de 34%). Une certaine quantité d'eau (15 cm^3 de vapeur) a été captée dans le piège au cours de toute la série des opérations.

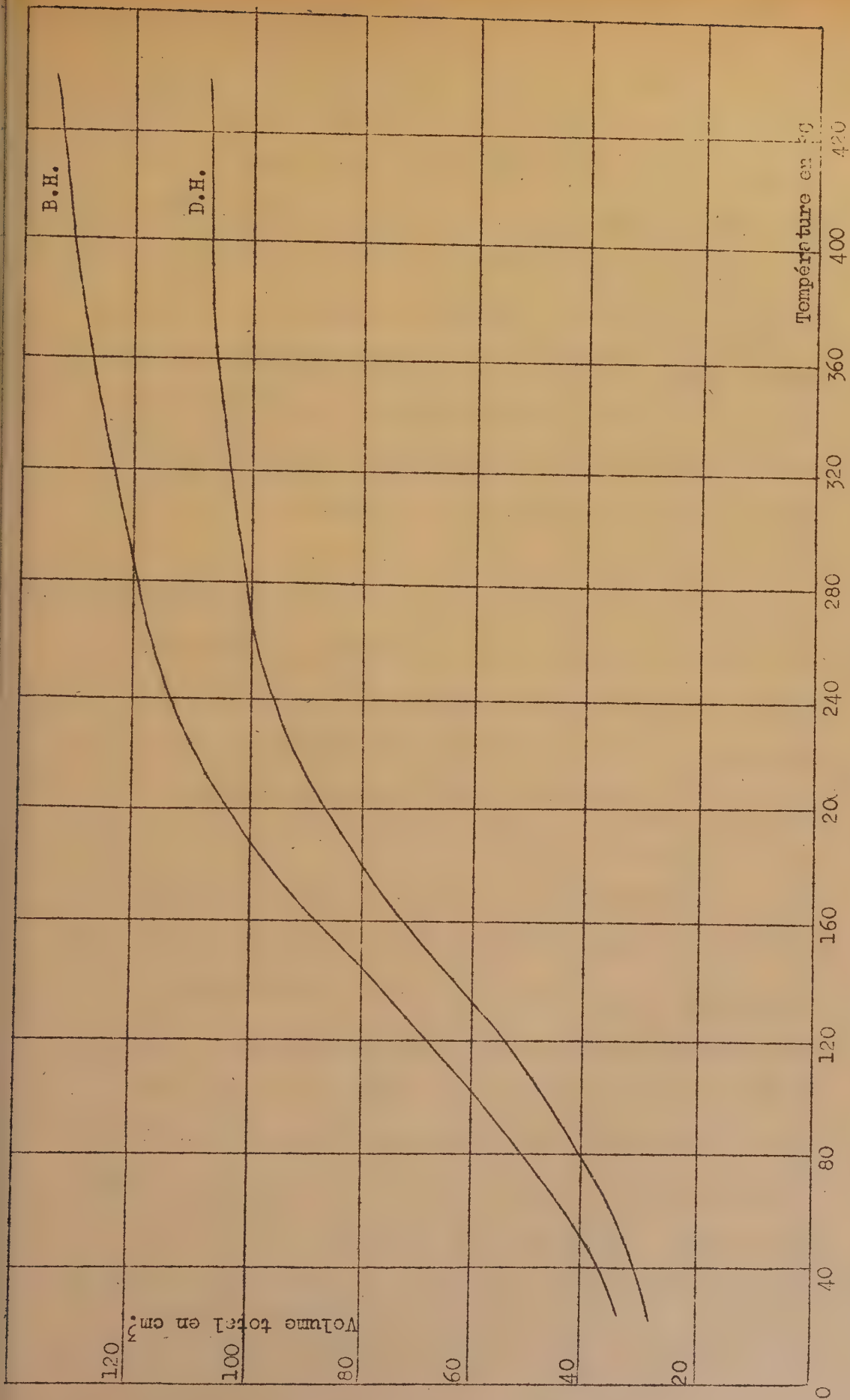


Figure 20 - Volume total des désorbats B.H. et D.H. en fonction de la température.

Les quantités de gaz carbonique, d'oxyde de carbone et d'eau recueillies représentent donc $17,45 \text{ cm}^3$ de gaz pour $107,35 \text{ cm}^3$ d'hydrogène. Ceci montre clairement qu'après traitement sous vide à 450°C (désorption B.CH_4) le catalyseur a perdu la plus grande partie du gaz carbonique qu'il était susceptible de contenir à l'état combiné ou en phase adsorbée. De même, nous avons vu précédemment que les désorptions A.CH_4 et B.CH_4 après traitement au méthane à 175° , révélaient l'apparition dans la phase désorbée, de quantités importantes de gaz carbonique. Nous expliquons l'apparition de ce gaz au cours de ces diverses opérations par des réactions complexes prenant naissance entre les molécules de méthane adsorbées et les constituants de la masse active. Ces réactions engendrent en outre de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'eau et donnent lieu à la formation de nickel métallique et d'oxyde. Les traces de CO_2 dans le désorbat D.H. ne sont pas pour nous surprendre, en raison des difficultés déjà soulignées de la décarbonatation de nos catalyseurs. Etant donné la faible quantité de CO formé et l'absence de méthane, la formation de 15 cm^3 d'eau doit être attribuée à la réduction d'oxyde de nickel formé antérieurement plutôt qu'à la réduction de gaz carbonique. Le fait que la quantité d'eau de B.CH_4 n'a été que de 3 cm^3 (vapeur) contre $26,8 \text{ cm}^3$ pour A.CH_4 semble confirmer notre point de vue.

L'absence complète de méthane dans la phase désorbée, sans apporter la preuve irréfutable de l'impossibilité de l'hydrogénation du carbone déposé au cours des traitements antérieurs, constitue une forte présomption en faveur de cette hypothèse. En effet, il est possible qu'une partie du carbone déposé sur le catalyseur ait été hydrogénée au cours du traitement adsorbant en courant d'hydrogène, mais un peu du méthane en résultant aurait dû demeurer dans l'adsorbat.

Il est certain cependant que la capacité de sorption d'hydrogène du catalyseur a été diminuée et ne représente plus que 85% de celle du catalyseur fraîchement réduit (B.H.). Ceci ne représente d'ailleurs qu'une résultante des faits observés. Le phénomène est à la vérité beaucoup plus complexe. L'adsorption et la désorption de méthane sur la masse de contact fraîchement hydrogénée contribuent au vieillissement du catalyseur par suite du dépôt de carbone, cette perte d'activité est moins sensible du fait que les réactions intimes qui prennent naissance entre l'adsorbat et l'adsorbant, favorisent la décomposition plus complète des carbonates de nickel encore présents et permettent de former de nouvelles plages actives au cours de l'hydrogénation subséquente.

L'étude de l'adsorbat de l'échantillon de catalyseur maintenu 24 heures en présence d'hydrogène à 175° au terme des deux traitements d'adsorption dans le mé-

thane suivie de désorption prolongée sous vide, met nettement en évidence l'influence de ces traitements sur l'activité et la capacité d'adsorption de nos masses de contact. Le volume d'hydrogène adsorbé se trouve diminué dans les limites que nous avons précisées. Par contre, à toutes températures l'énergie d'activation de désorption est absolument comparable à celle trouvée précédemment. Le vieillissement sensible du catalyseur se traduit donc dans le cas particulier de notre étude par la diminution du nombre de molécules susceptibles d'être fixées sur la surface active sans que la nature des liaisons unissant les individualités adsorbées à la masse de contact en soit notablement affectée.

TRAITEMENT THERMIQUE SOUS VIDE POUSSÉ DE CATALYSEUR DE SYNTHÈSE FISCHER TROESCH N'AYANT PAS SUBI DE RÉDUCTION PRÉALABLE.

La désorption de catalyseurs de synthèse Fischer ayant subi le traitement réducteur et celle de ces mêmes catalyseurs plongés pendant des temps variables dans un courant d'hydrogène nous a permis de récupérer les gaz adsorbés sur ces surfaces actives. L'analyse de ces gaz révèle la présence aux côtés de l'hydrogène de quantités notables de gaz carbonique, d'oxyde de carbone et de traces de méthane.

Les mêmes études poursuivies sur des catalyseurs identiques plongés après réduction dans un courant de méthane à 175°C, donnent des mélanges contenant en plus du méthane et de l'hydrogène, des quantités importantes de gaz carbonique et de faibles traces d'oxyde de carbone. Ces composés oxygénés du carbone doivent être attribués à l'existence, dans le catalyseur, de carbonates qui n'ont pas été complètement détruits au cours des divers traitements subis par la masse de contact durant sa préparation et sa réduction. Comme nous l'avons déjà précisé, les travaux de Perrin⁽⁴⁸⁾ viennent étayer cette interprétation. Mais le traitement thermique sous vide doit en apporter une confirmation directe. L'étude a été conduite de la même façon que les études de désorption de masses de contact mises en

présence d'hydrogène et de méthane. Les gaz secs récupérés ont été analysés.

Dans toute la mesure du possible et sauf lorsque le dégagement est trop important, nous avons maintenu le vide de la pompe à diffusion sur le catalyseur; les paliers de température choisis sont: 18, 106, 142, 159, 174, 205, 310, 398 et 451°C. Nous avons mesuré la pression qui s'établit dans le volume situé en aval de la pompe à diffusion (3531 cm^3) (fig. 21) et calculé la vitesse de dégagement des gaz.

Au cours des montées de température, la température atteinte dans le four est parfois légèrement supérieure à celle du palier. Dans ce cas nous avons indiqué la montée de température telle que nous l'avons observée et la température du palier est placée entre parenthèses. En outre le dégagement gazeux étant parfois très important il n'a pas toujours été possible de mesurer la pression des gaz et la vitesse de désorption, (c'est le cas de la désorption à 310°C). Les mesures de la pression à la jauge, lors des passages de 18 à 106°C et de 205 à 279°C ont été rapidement interrompues du fait de la valeur relativement élevée de la pression des gaz accumulés.

La figure 22 donne la variation de vitesse de dégagement de gaz en fonction de la température quand

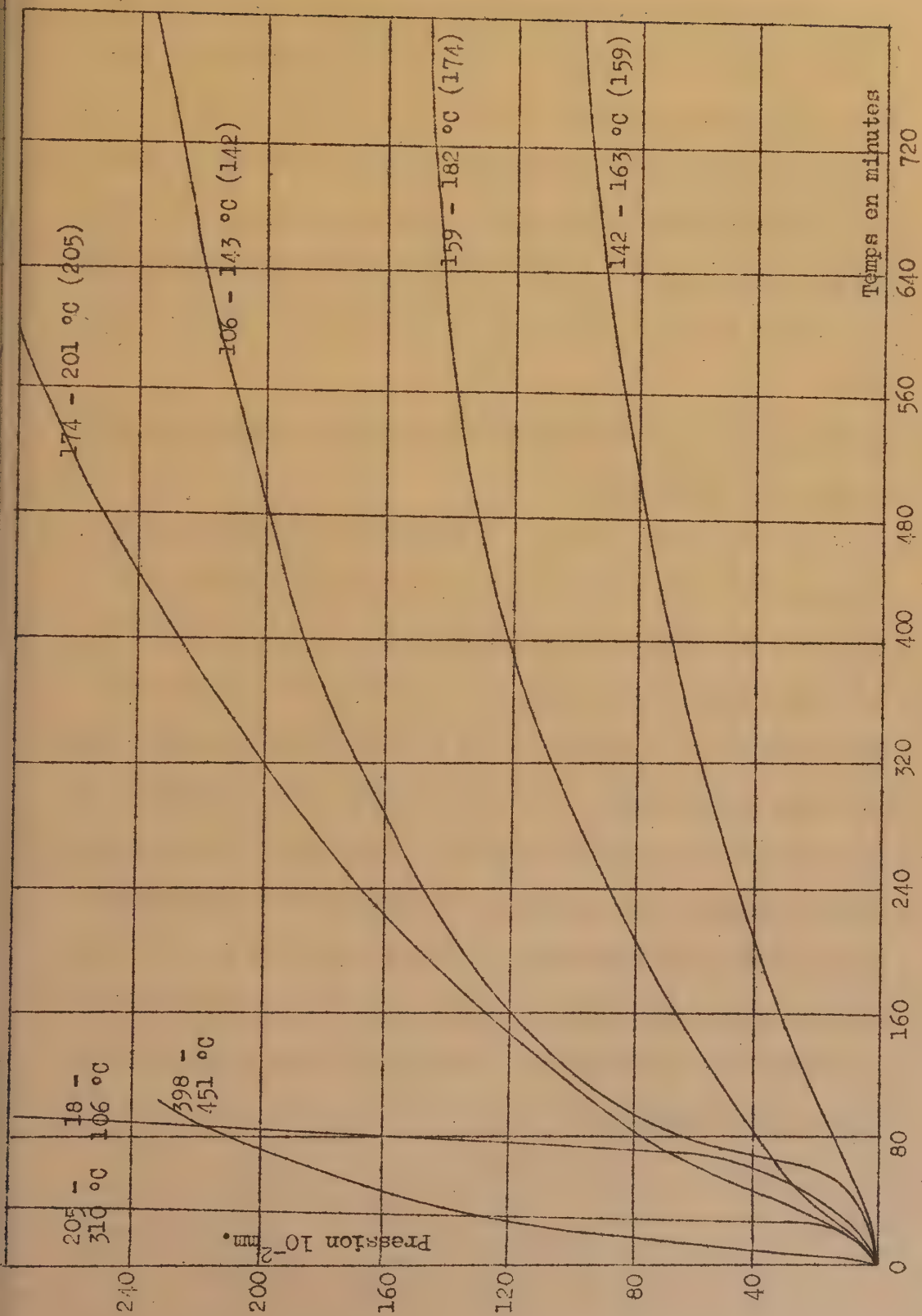


Figure 21 - Pression des gaz extraits du catalyseur brut, mesurée en aval de la pompe à diffusion.

on passe d'un palier de température au suivant. L'allure exponentielle (celle de la courbe 18-106°C mise à part) nous a conduit à étudier le problème de la décarbonatation du catalyseur brut sous l'action combinée du vide et de la température comme un problème de désorption classique. Nous exposerons sommairement cet aspect du problème pour étudier ensuite les quantités totales d'eau et de gaz carbonique que recueillies.

Etude de la décarbonatation considérée comme un phénomène de désorption.

Nous avons utilisé l'équation simplifiée (5') précédemment établie. On voit que pour toutes les montées de température, sauf pour celle de 18-106°C, le logarithme de la vitesse varie linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue (fig. 23). La transformée obtenue au cours de la montée de 18 à 106°C ne suit pas la loi habituelle; nous avons déjà remarqué une anomalie sur la courbe correspondante vitesse-température. Les pentes de ces droites fournissent les valeurs suivantes des énergies d'activation de "décarbonatation", pour les diverses montées de température:

TABLEAU XIII

Valeurs de l'énergie d'activation de décarbonatation Q (cal./mole) calculées au cours des montées de température ($^{\circ}\text{C}$).

ΔT	Q
106 - 143	36.000
142 - 163	29.000
159 - 182	27.500
174 - 207	41.100
205 - 310	50.300
398 - 451	39.300

Ces valeurs montrent que la loi de variation de ces énergies avec la température n'est pas simple, sans doute du fait que le gaz carbonique dégagé provient de gaz occlus, de gaz adsorbé et enfin, de réactions complexes de décomposition. Il importe de souligner que les valeurs obtenues sont notablement supérieures aux énergies d'activation de désorption mesurées jusqu'ici.

Etude des produits retirés du catalyseur brut.

Nous n'avons recueilli que de l'eau dans le piège à carboglace placé sur le trajet des gaz. Les gaz extraits sont exclusivement constitués par de l'anhydride carbonique. Le tableau XIV et les courbes de la figure 24 précisent l'allure, en fonction de la température, des poids d'eau et de gaz carbonique extraits par désorption. Jusqu'à 175°C , le dégagement de CO_2 est très faible et ne concerne probablement que des gaz occlus. De 175 à 200°C , il devient un peu plus important, mais ce n'est qu'à partir de 200°C que ce gaz apparaît en

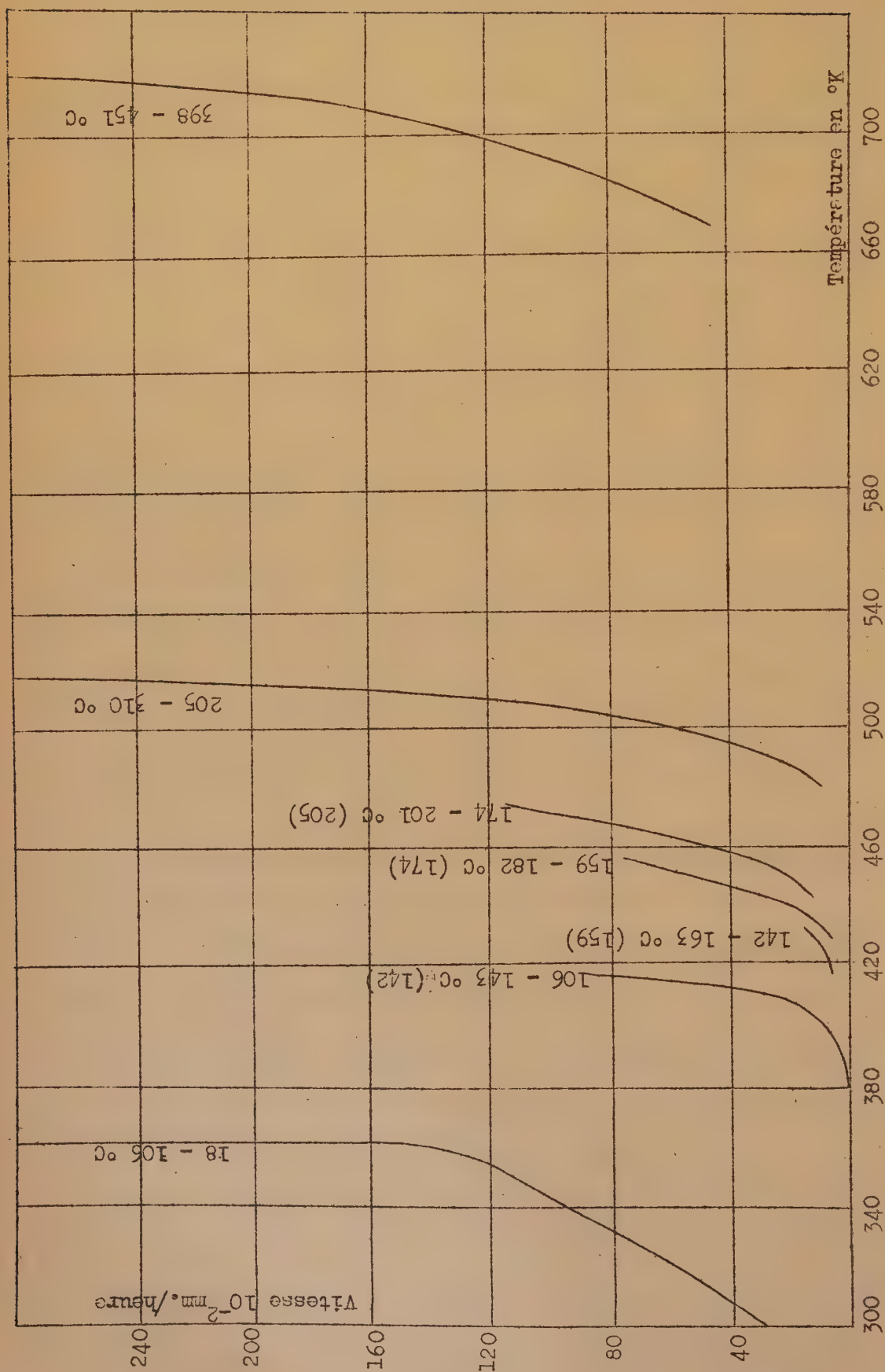


Figure 22 - Variation de la vitesse de dégagement des gaz en fonction de la température, (catalyseur brut).

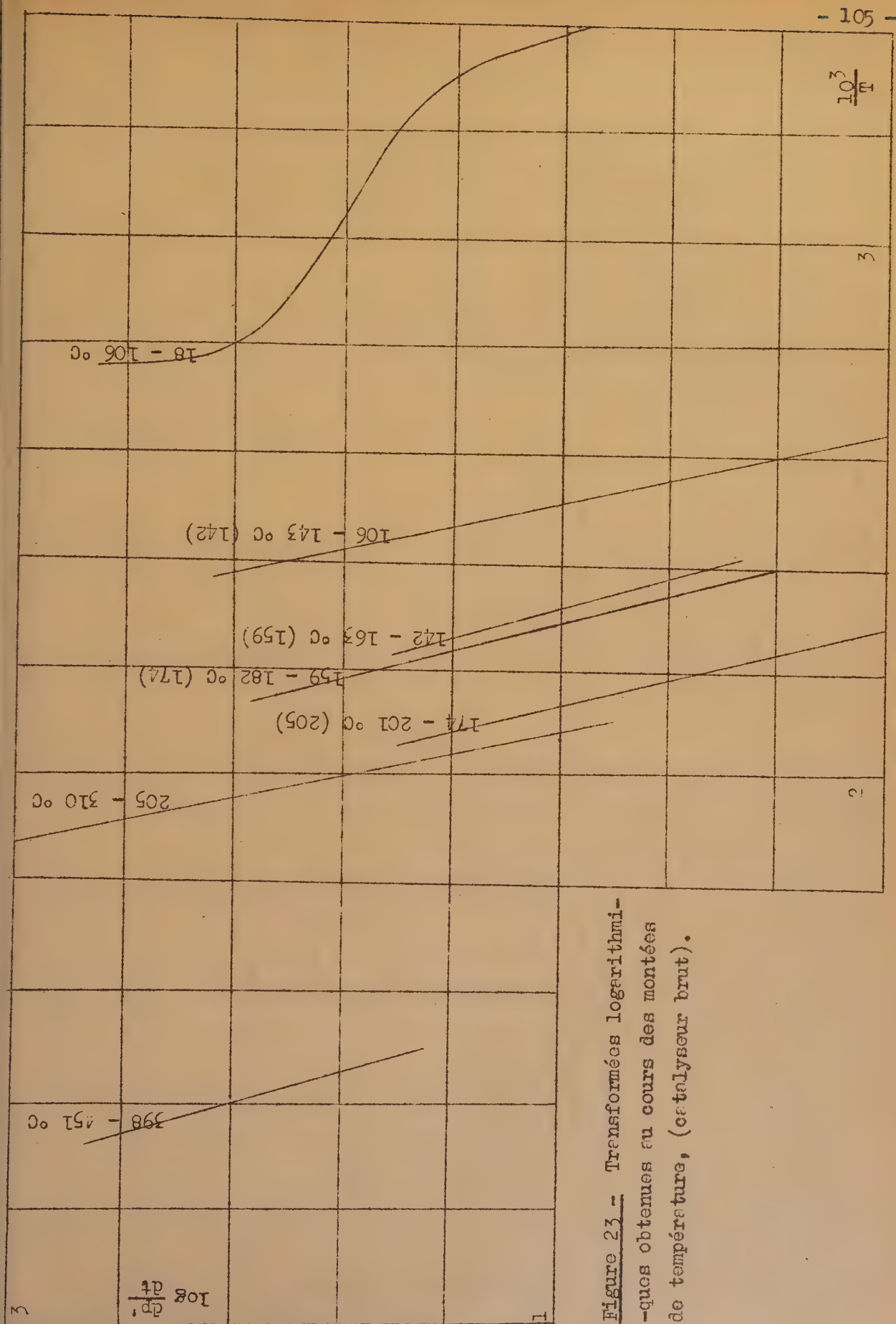


Figure 23 -- Transformées logarithmiques obtenues au cours des montées de température, (catalyseur brut).

Figure 24 - Poids d'eau et de gaz carbonique extraits, au cours du traitement thermique sous vide, de vingt grammes de catalyseur brut.

4

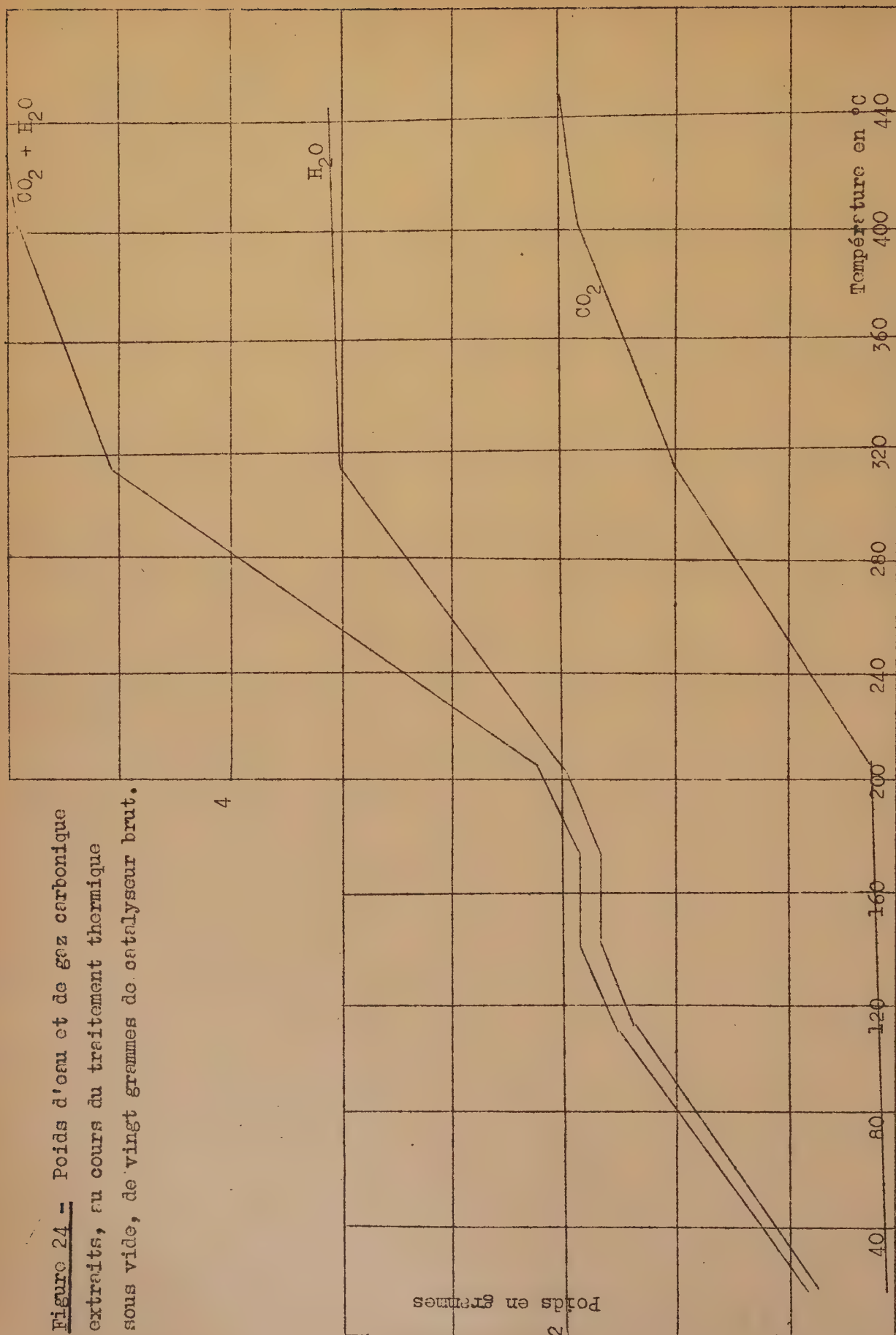


TABLEAU XIV

Volumes de gaz carbonique (cm^3) et poids d'eau (g) retirés du catalyseur brut. Perte de poids du catalyseur (exprimé en % de celui-ci) due aux départs de CO_2 (p_1), de l'eau (p_2), et perte de poids totale (p_t).

T(°C)	V (CO_2)	P (H_2O)	p_1	p_2	p_t
18	18,85	9,52	0,185	2,6	2,785
18-106 (106)	34,2	1,10	0,520	8,1	8,620
106-143 (142)	13,8	0,14	0,655	8,8	9,455
143-163 (159)	6,4	traces	0,715	8,8	9,515
159-182 (174)	8,5	traces	0,795	8,8	9,595
174-201 (205)	40,2	0,25	1,190	10,05	11,240
205-310 (310)	569,5	1,33	6,775	16,70	23,475
310-398 (398)	265,7	traces	9,385	16,70	26,085
398-451 (451)	27,2	0,11	9,650	17,25	26,900

très grande quantité. Comme la montée de température de 310 à 398°C a été effectuée alors que la vitesse de désorption à 310°C était encore relativement grande, on peut conclure que c'est entre 200 et 300°C que la majeure partie du CO_2 du catalyseur brut est susceptible de se dégager. Ce gaz provient alors sans aucun doute de réactions de décarbonatation. Au delà de 400°C, ces réactions s'achèvent lentement.

On observe sensiblement le même phénomène pour les pertes d'eau; il faut toutefois noter une importante perte d'eau jusqu'à 100°C, eau d'imprégnation que le

traitement à l'étuve à 110°C, n'est pas susceptible d'éliminer complètement. Au delà de 100°C la courbe de dégagement d'eau en fonction de la température s'infléchit vers l'axe des températures au point d'être parallèle à cet axe de 140 à 175°C. Puis on observe une élimination importante d'eau, qui devient particulièrement marquée lorsqu'on chauffe de 200 à 300°C, et que cette dernière température est maintenue. Au delà de 300°C, la perte en eau est insignifiante.

En résumé si l'on excepte la dessiccation initiale du catalyseur brut tant à 18°C qu'à 106°C, nous avons observé à partir de 175°C et plus spécialement au cours du chauffage de 205 à 310°C un départ intensif d'eau et de gaz carbonique, ce qui révèle d'importantes transformations de nos masses catalytiques à ces températures.

Les pertes de poids globales observées par Perrin (l.c.) pour des masses analogues chauffées rapidement jusqu'à 450°C dans un courant d'azote, sont tout à fait semblables à celles que nous avons nous-mêmes observées. Dans le premier cas, (courbe I, figure 25, chauffage rapide dans un courant d'azote), la perte de poids est de 24%; dans l'autre, (courbe II, traitement thermique sous vide), elle est de 26,9%. La différence de 2,9% est due sans aucun doute, dans notre cas, à la très longue durée du traitement, et a

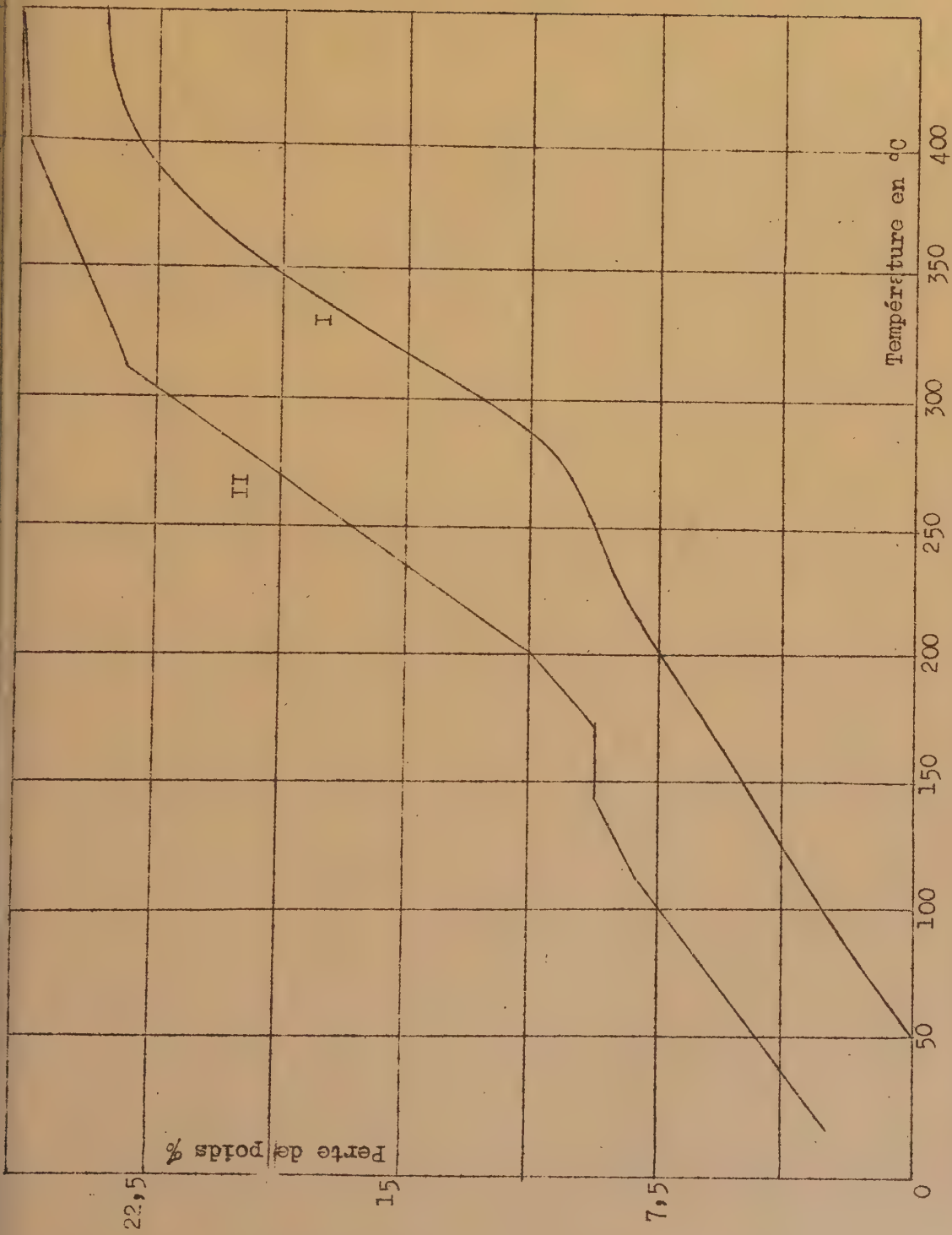


Figure 25 - Perte de poids au cours d'un traitement à température rapidement croissante, dans un courant d'azote (I) et sous vide (II).

l'emploi du vide qui facilite toute décarbonatation et déshydratation. Durant l'ensemble du traitement, 500 grammes de catalyseur perdent une molécule de CO_2 pour 6,9 molécules d'eau et de 175 à 450°C une molécule de CO_2 pour 4,8 molécules d'eau. Lors de mesures de calcination à l'air à 900°C Teichner⁽⁵⁰⁾ a observé que la perte de poids du catalyseur était de 26,4% du poids initial. Il est clair qu'au terme du traitement sous vide à 450°C, la quasi-totalité des produits volatils est éliminée.

Des études de Trambouze⁽⁵¹⁾⁽⁵²⁾ et Teichner (l.c.) il résulte que la désorption du catalyseur sous vide à 150°C jusqu'à poids constant ne modifie pas la composition pondérale du catalyseur en carbonates basiques et hydroxydes d'une part, et en aluminate hydraté d'autre part. Trambouze signale cependant que le départ d'eau peut être responsable de la modification structurale de la masse de contact. Ces interprétations sont compatibles avec les faits que nous avons observés.

Perrin (l.c.) a étudié les pertes de poids et produits recueillis au cours d'un chauffage prolongé par paliers successifs de température. Il trouve une perte de poids du catalyseur de 32,5% tandis qu'il ne récupère que 26,4% d'eau et 3,2% de CO_2 ; il y a un déficit de 2,9% attribué à la formation de produits de réduction de l'acide carbonique (CO et CH_4).

Cette hypothèse est parfaitement plausible puisque nous avons caractérisé précédemment du méthane et de l'oxyde de carbone dans les produits de désorption de catalyseurs fraîchement réduits ou traités après réduction en courant d'hydrogène.

Si l'on compare les chiffres obtenus par Perrin dans cette étude et ceux que nous avons nous-mêmes obtenus, on peut calculer quelle est la quantité de gaz carbonique susceptible de s'être transformée soit en méthane soit en oxyde de carbone. La teneur du catalyseur en nickel, 26,3% implique au cours de la réduction de l'oxyde une perte de poids du catalyseur de 7,2% d'où la formation d'une quantité d'eau égale à 7,9% du poids du catalyseur soit de 0,44 molécule. Par ailleurs la différence entre les quantités de CO_2 recueillies au cours de la réduction et durant la désorption sous vide, exprime la quantité de ce gaz qui a été transformée en admettant que la totalité du gaz se soit dégagée ou réduite dans le cas du traitement sous hydrogène; ceci n'est pas certain car le traitement sous vide est plus efficace. Cette différence est de 6,4% du poids du catalyseur, soit 0,14 molécule. La différence des quantités d'eau est de 9,1% soit environ 0,51 molécule. De cette eau formée au cours du traitement réducteur il faut soustraire celle résultant de la réduction de l'oxyde de nickel. Il reste alors un excès d'eau, 0,07 molécule provenant de la réduction du

gaz carbonique. Or nous avons vu que la différence dans les bilans de CO_2 montre un déficit de 0,14 molécule. La réduction de CO_2 en CO entraînant la formation d'une molécule d'eau par molécule de CO_2 disparue, la réduction en CH_4 entraînant la formation de deux molécules d'eau; ce calcul montre que la formation de CO et CH_4 est possible, qu'elle a certainement eu lieu mais que la décarbonatation n'a pas été complète au cours du traitement réducteur. En effet, dans le cas le meilleur 0,07 molécule de CO_2 a été transformée en CO , il reste alors 0,07 molécule de CO_2 qui n'a été ni transformée, ni recueillie; il est logique d'admettre qu'elle est restée sur le catalyseur. Ainsi sur les 9,6% de CO_2 que contiendrait le catalyseur au début du traitement thermique réducteur un tiers au minimum reste sur le catalyseur, un tiers est éliminé sous forme de CO_2 et un tiers au maximum est réduit en oxyde de carbone ou méthane.

Les auteurs qui ont étudié le carbonate et l'oxyde de nickel, ne sont d'accord ni sur la formule du carbonate de nickel, ni sur sa température de décomposition.

Ainsi Lefort⁽⁵³⁾ pense avoir obtenu par addition de carbonates alcalins à chaud sur des sels de nickel, des composés: $\text{CO}_3\text{Ni} \cdot 4\text{NiO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Par contre Cloutier, Pelletier et Gagnon⁽⁵⁴⁾ ont obtenu: $2\text{CO}_3\text{Ni} \cdot 5\text{Ni}(\text{OH})_2$. D'autres auteurs admettent à 200°C , la formule CO_3Ni .

$\text{Ni}(\text{OH})_2$. Les températures de décomposition varient depuis 220°C dans un courant d'air⁽⁵⁷⁾ jusqu'aux températures les plus élevées. Roth⁽⁵⁵⁾ a signalé comme température de décomposition du carbonate pur 325°C , mais a remarqué que la décomposition pouvait être facilitée par la présence de substances étrangères, en particulier d'oxyde de nickel⁽⁵⁶⁾. Prasad⁽⁵⁷⁾ a montré que l'oxyde préparé à partir du carbonate est pur à 100% après un chauffage à 1.000°C dans l'air. Dans le vide un chauffage à 800°C est nécessaire. A 400°C cet auteur observe qu'il reste dans l'oxyde de nickel 5% de CO_2 et d' H_2O .

Ces conclusions sont en accord avec nos résultats encore qu'il soit difficile de comparer des études sur le carbonate de nickel et celles que nous avons faites de notre catalyseur brut qui est une masse complexe. Nous pensons toutefois qu'après traitement à 200°C nous avons dans notre catalyseur un carbonate dont la formule serait voisine de CO_3Ni , $5\text{Ni}(\text{OH})_2$ puisqu'à partir de cette température le produit perd une molécule de gaz carbonique et cinq d'eau. Cette hypothèse ne tient pas compte de la formation d'aluminate; dans ce cas, d'ailleurs incertain, une fraction de l'eau recueillie proviendrait de la déshydratation de l'aluminate éventuellement formé. Par ailleurs les conclusions de Prasad sont en accord avec les nôtres en ce sens, qu'en fin de traitement nous pensons avoir extrait la

plupart des produits susceptibles de se dégager, mais nous n'avons pas poursuivi les essais trop longtemps à 450°C, ni à des températures plus élevées car ce catalyseur a été utilisé ultérieurement en synthèse Fischer. Il est donc certain qu'il restait encore des traces de produits volatils ne s'éliminant qu'à plus haute température.

Nous avons vu que, dans les conditions choisies, la décomposition commence à 175°C. Cette température est nettement plus faible que celle citée par les précédents auteurs, car nous avons opéré sous vide poussé ce qui déplace l'équilibre dans le sens d'un dégagement gazeux.

Cette étude d'un catalyseur brut nous a permis de confirmer la présence de carbonates complexes difficilement décomposables dans le catalyseur. Cette confirmation rend particulièrement admissible et logique le fait que nous ayons trouvé dans les produits de désorption de catalyseur Fischer fraîchement hydrogéné des quantités plus ou moins importantes d'oxyde de carbone et de méthane

Jusqu'à 100°C, le dégagement de gaz carbonique est très faible, alors que la quantité d'eau recueillie est très importante; il s'agit surtout d'eau d'impregnation. De 175 à 300°C, on observe au contraire d'importantes déshydratations et décarbonatations. Les résultats que nous avons obtenus sont, à quelques dé-

tales près, en bon accord avec ceux de Perrin qui a étudié la décomposition thermique des catalyseurs du même type dans un courant d'azote ou d'hydrogène.

Chapitre Septième

ETUDE DE LA PHASE ADSORBÉE DE CATALYSEURS DE SYNTHÈSE FISCHER TROPSCH AYANT FONCTIONNÉ EN SYNTHÈSE.

Après avoir étudié successivement la phase adsorbée de catalyseurs réduits, puis maintenus dans un courant d'hydrogène ou de méthane, à la température de la synthèse, il est normal d'examiner la phase adsorbée de catalyseurs semblables ayant fonctionné en synthèse Fischer.

Il convient tout d'abord de préciser sommairement les conditions de fonctionnement en synthèse et les modifications qui sont intervenues pendant les désorptions successives, avant d'aborder l'étude des vitesses de désorption au cours des montées de température et à température constante et l'examen analytique des résultats.

Fonctionnement des catalyseurs (échantillons 2 et 4) en synthèse Fischer.

L'appareillage nécessaire à l'emploi en synthèse est le même que celui utilisé pour la préparation des échantillons étudiés précédemment; il a été décrit par Perrin⁽¹³⁾. Les essais de synthèse ont été effectués à la température de 175°C à partir du mélange gazeux $\text{CO} + 2 \text{H}_2 + 3 \text{CH}_4$, passant sur le catalyseur à la vitesse de 4 litres/heure. Les mêmes mélanges ont été utili-

sés pour les deux échantillons qui ont fonctionné dans des conditions analogues; la seule différence porte sur la durée de fonctionnement qui a varié de 50 heures (éch.2) à 173 heures (éch.4). Perrin qui a étudié spécialement le comportement du catalyseur C.I.39 en synthèse Fischer et à qui nous devons les résultats qui suivent, a constaté que ce catalyseur est peu hydrogénéant et qu'il est apte à consommer du méthane. En outre il a observé pour le fonctionnement du catalyseur de l'ampoule 2 une alternance de formation et consommation de méthane ainsi que l'indique le tableau XV. L'ampoule 2 a donc été scellée au moment où la consommation de méthane est particulièrement importante.

Pour l'ampoule 4, scellée après 173 heures de marche en continu, la même alternance dans la formation et la consommation de méthane a été observée pendant les 149 premières heures. Sur la fin de l'opération le catalyseur ne formait ni ne consommait de méthane.

TABLEAU XV

Alternance de formation et de consommation de méthane observée sur le catalyseur de l'ampoule 2 au cours du fonctionnement en synthèse Fischer.

Temps (heures)	Méthane consommé %	Méthane formé %
2	3	2,5
20		3
26		
44	4	
50	7	

La description de l'échantillon de l'ampoule 4 a été effectuée, comme précédemment, en continu. Celle de l'échantillon 2 a été étudiée en discontinu, l'ampoule étant isolée de la pompe à diffusion au cours des diverses montées de température. Nous verrons que certaines différences dans les résultats obtenus au cours de ces deux études sont, en partie du moins, attribuables à ce changement de mode opératoire .

Nous avons choisi comme paliers de température au cours de l'étude de l'ampoule 2: 15, 100, 175, 200°C et pour celle de l'ampoule 4: 15, 100, 140, 160, 175, 200, 215, 230, 250, 300, 350 et 450°C. Dans ce dernier cas , la fréquence des paliers est due à l'abondance de la phase adsorbée. Signalons qu'entre 250 et 350°C afin d'abréger la durée de la manipulation, nous avons opéré de la façon suivante: pendant la journée, on augmente la température de l'ampoule, ce qui accélère considérablement le dégagement gazeux; cette opération est possible grâce au fonctionnement continu de la pompe Toepler. Afin d'éviter dans l'appareil une trop forte pression de gaz, durant la nuit où cette pompe est arrêtée, la température de l'ampoule est abaissée et ramenée à 250°C, dans un cas, à 300° dans l'autre. Cette méthode plus rapide, dans cette gamme de température, nous laissait la possibi-

lité d'étudier plus en détail les domaines de synthèse (175° - 200°C) et de réduction 350 - 450°C . Les deux manipulations que nous allons décrire, ont duré très longtemps. La première interrompue sur accident survenu au cours du passage de 200 à 300°C a été menée sans arrêt pendant plus de 500 heures. La seconde qui a été effectuée complètement jusqu'à 450°C s'est poursuivie sur plus de 120 jours. On conçoit facilement qu'il est difficile de conduire un essai d'une telle durée sans que surviennent quelques incidents perturbateurs. C'est ainsi que nous avons dû arrêter notre essai une fois sur l'ampoule 2 (en fin de désorption à 200°C) tandis qu'une panne de courant en d'autre temps, au palier 215°C , (ampoule 4), durait assez longtemps pour faire baisser très sensiblement la température du four. Nous avons pu d'ailleurs constater, au cours des montées de température qui suivaient de telles interruptions, que la vitesse de désorption demeure négligeable tant que le domaine de température auquel on opérait, n'est pas de nouveau atteint, et que la vitesse mesurée quand on atteint à nouveau la température désirée, est très voisine de celle mesurée au moment de l'interruption. Ces quelques incidents n'ont donc pas perturbé sérieusement l'ensemble de nos résultats.

L'étude des vitesses de désorption au cours des montées de température qui ne porte que sur les mesu-

res effectuées pendant la désorption de l'échantillon 4 sera brièvement traitée puisque les conclusions sont analogues à celles de nos études antérieures (A.CH₄ et B.CH₄). Les courbes de pression en fonction de la température sont analogues à celles obtenues au chapitre IV. De 215 à 302°C, le catalyseur est maintenu à une température minima de palier pour la nuit et maxima pendant la journée; dans ces conditions les mesures de vitesse en fonction des montées de température perdent beaucoup de leur intérêt et n'ont pas été retenues.

Nous avons construit les transformées linéaires en portant le logarithme des vitesses calculées à partir des courbes de pression en fonction de l'inverse de la température (fig. 26). Il est possible d'opérer ainsi parce que les volumes désorbés à une température quelconque sont importants, ce qui permet de négliger la variation du terme en $p_e' - p'$ devant celle du terme en $\frac{dp'}{dt}$ de l'équation (5) établie au chapitre I. Nous avons également calculé le logarithme de la vitesse exprimée en 10⁻² mm/heure, ce qui est possible si l'on ne cherche que la pente des transformées linéaires; en effet, seule la constante de l'équation (5') se trouve modifiée:

$$\log\left(\frac{dp'}{dt}\right) = \text{cste} - Q/4,575T \quad (5')$$

Nous avons ainsi déterminé les valeurs de l'énergie

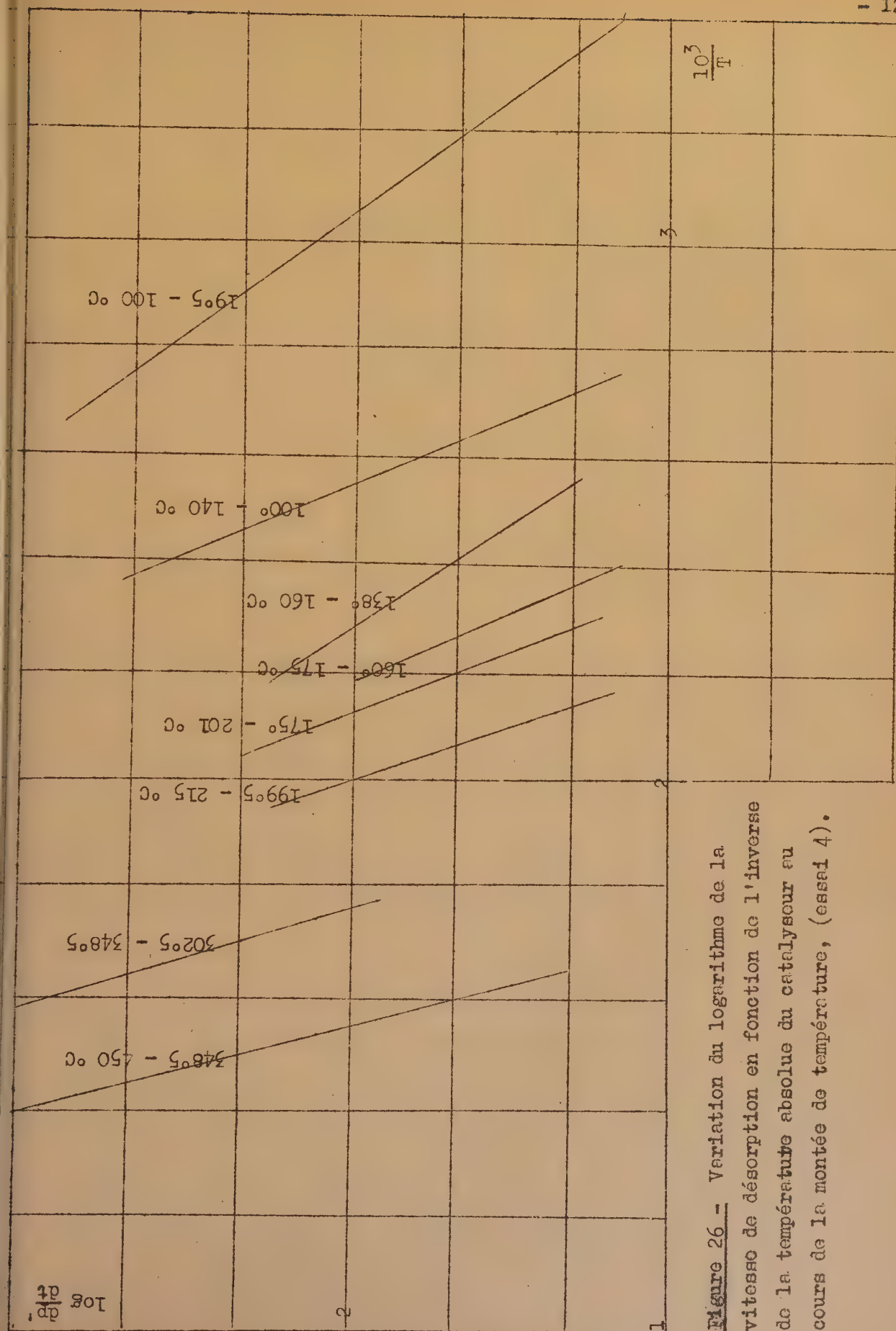


Figure 26 - Variation du logarithme de la vitesse de désorption en fonction de l'inverse de la température absolue du catalyseur au cours de la montée de température, (essai 4).

d'activation de désorption au cours des montées de température étudiées (tableau XVI).

TABLEAU XVI

Valeurs des énergies d'activation de désorption Q (cal./mole) calculées au cours des montées de température ΔT ($^{\circ}\text{C}$).

ΔT	Q
19,5-100	12.000
100-140	22.900
138-160	13.200
160-175	20.400
175-201	24.000
199,5-215	24.500
302,5-348,5	40.200
348,5-450	44.100

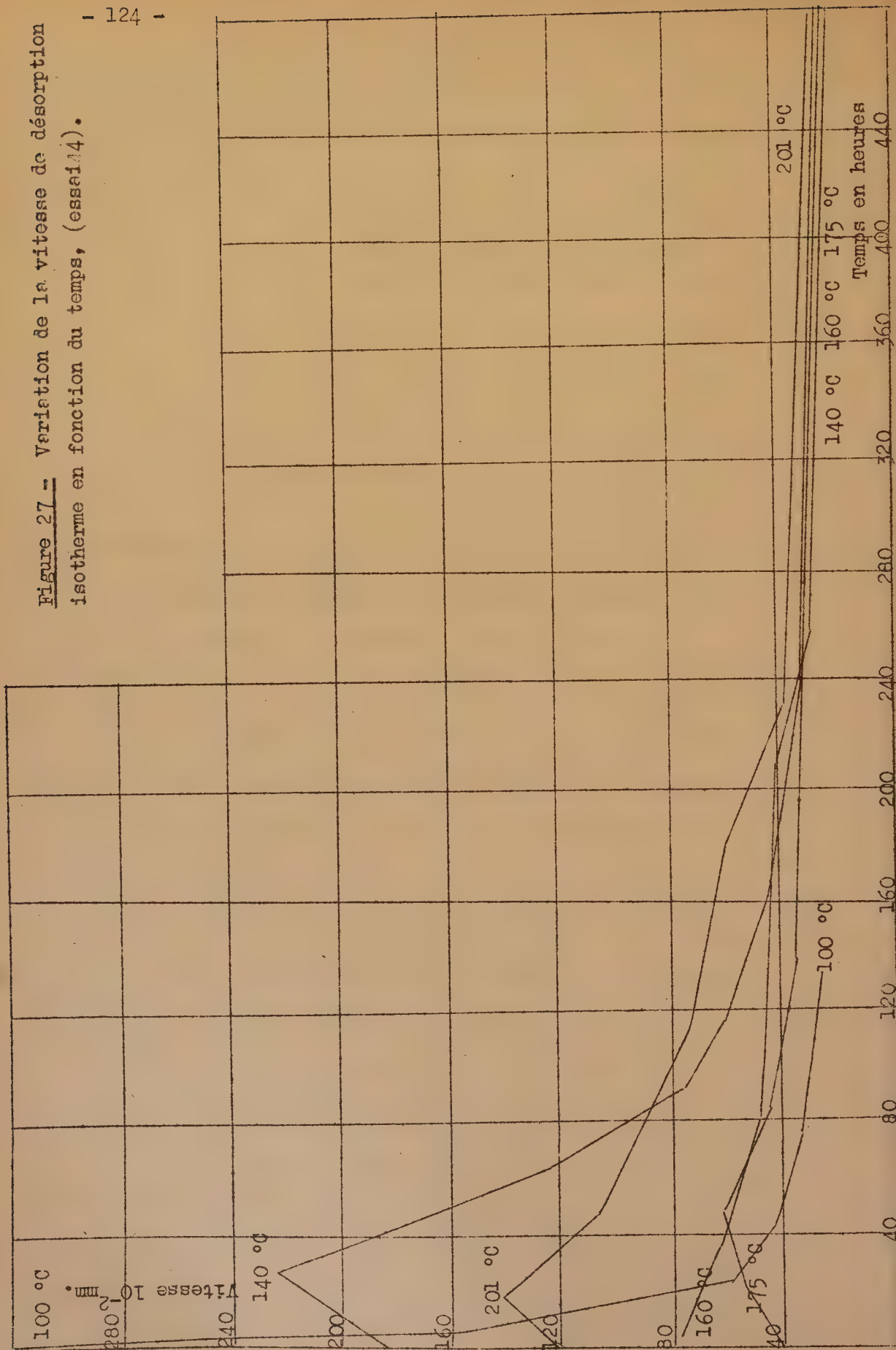
Nous verrons ultérieurement que les gaz désorbés à toutes températures sont constitués par des mélanges complexes d'hydrogène, d'oxyde de carbone, de gaz carbonique, d'eau et de méthane. Nous observons ici un phénomène analogue à celui mis en évidence au cours de la désorption de catalyseurs ayant été maintenus dans des courants d'hydrogène ou de méthane. L'énergie d'activation de désorption calculée dans tous les cas, doit être considérée comme l'énergie moyenne qu'il faut fournir à chaque molécule fixée sur le catalyseur pour lui permettre de quitter la surface active. Le fait que pour les désorbats A.CH_4 et B.CH_4 et ceux étudiés actuellement, les valeurs de l'énergie d'activation soient, surtout aux températures élevées,

notablement plus fortes que celles trouvées dans les mêmes conditions de température pour les désorbats A. H., B.H. et C.H., doit être attribuée à la présence dans ces désorbats, d'individualités autres que l'hydrogène. Ceci est à rapprocher des fortes énergies de décomposition des carbonates du catalyseur brut. Il faut aussi souligner que les gaz retirés de l'échantillon de catalyseur 4 ayant fonctionné en Fischer, contiennent à toute température du gaz carbonique.

Evolution de la désorption des deux échantillons de catalyseur 2 et 4 à température constante.

Quand la température est maintenue constante, la désorption des échantillons 2 et 4 se poursuit très longtemps à une vitesse appréciable. Au cours des désorptions à température constante, nous nous sommes spécialement attaché à la mesure de la pression qui s'établit en aval de la pompe à diffusion quand la pression a été suffisamment abaissée par la pompe de Toepler. Nous pouvons également, ainsi que nous l'avons vu, mesurer la vitesse de désorption. On voit (fig. 27) que la vitesse de désorption décroît assez rapidement avec le temps, mais que la désorption, à chaque palier, se poursuit très longtemps à vitesse très faible. Si l'on excepte la désorption à 100°C on doit attendre 500 heures de pompage continu ou même plus longtemps pour atteindre des vitesses inférieures à 0,2 mm/heure.

Figure 27 -- Variation de la vitesse de désorption isotherme en fonction du temps, (essai 14).



Les courbes vitesse -temps décroissent régulièrement, mais il faut noter toutefois qu'à 140, 175 et 201°C il y a une augmentation de la vitesse au cours des premières heures. L'interprétation de ces faits que nous n'avons jamais observés dans aucun autre cas (A.H., B.H., A.CH₄) nous paraît délicate. Toutefois nous verrons, quand nous examinerons la composition de produits désorbés, que les seules phases gazeuses contenant du méthane sont celles désorbées au début des opérations effectuées à 140 et 175°C. Les augmentations de la vitesse de désorption pourraient être attribuées à une augmentation au cours du temps (le vide s'améliore) de l'importance du cracking des molécules hydrocarbonées. Mais à 160°C, ce phénomène n'est pas observé, ce qui ne corrobore pas cette hypothèse.

Etude cinétique de la désorption isotherme.

Avant d'étudier la composition des gaz désorbés aux diverses températures, il est intéressant de chercher à relier à une loi cinétique simple la vitesse de désorption à température constante et la pression totale des gaz refoulés en aval de la pompe à diffusion; il revient au même de remplacer cette pression, qui n'est pas une valeur directement mesurée et qu'il faudrait calculer par intégration graphique des courbes de vitesse de la figure 27, par le volume total désorbé (fig. 28), ces deux valeurs ne différant que par une constante.

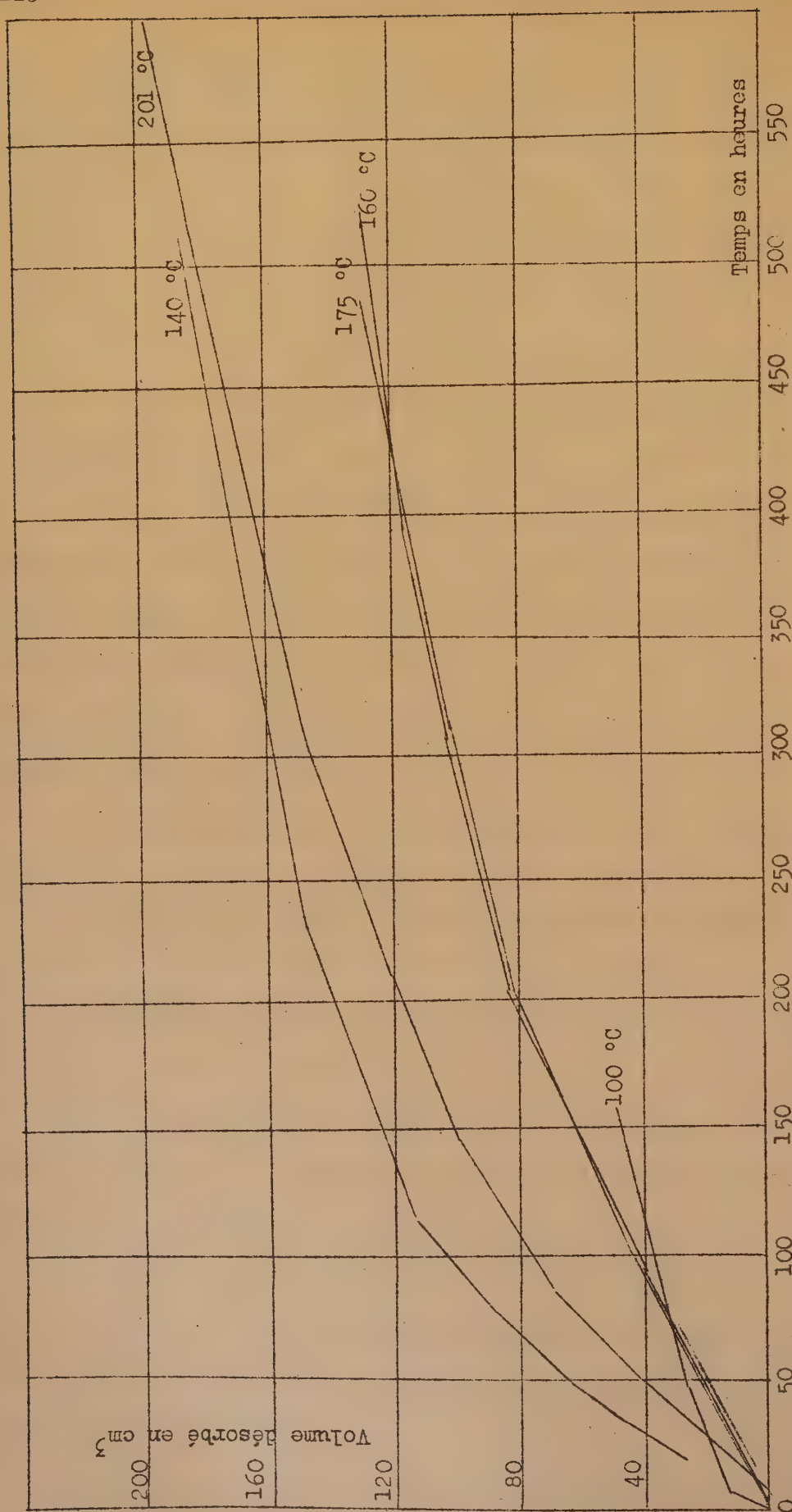


Figure 28 - Volume désorbé, en fonction du temps, à chaque palier de température, (essai 4).

Nous nous croyons autorisé à poursuivre cette étude en dehors de toute considération de la composition des gaz désorbés, d'une part, parce que ceux-ci sont très riches en hydrogène (de l'ordre de 90%), d'autre part, parce que nous avons vu, au cours des désorptions A.CH₄ et B.CH₄ que la complexité des mélanges désorbés n'empêchait pas, du moins au cours des montées de température, le phénomène de paraître homogène.

Si l'on appelle V_e la quantité de gaz désorbable à une température donnée, il est intéressant de rechercher s'il n'existe pas une relation simple entre le temps et le logarithme de $(V_e - V)$, V étant la quantité de gaz déjà désorbée à l'instant considéré. Une relation linéaire entre ces deux valeurs se traduit par une variation linéaire de la vitesse de désorption en fonction de $(V_e - V)$. Nous avons en effet dans ce cas:

$$\ln (V_e - V) = A - Bt$$

d'où par dérivation:

$$dV/dt = B.(V_e - V) \quad \text{et} \quad dp'/dt = C.(V_e - V)$$

A, B et C étant des constantes.

Si les relations linéaires ci-dessus sont satisfaites on voit que la désorption isotherme est un phénomène simple de premier ordre susceptible de suivre la loi que nous avons établie:

$$dp'/dt = k_2/N.(p'_e - p') \quad (3)$$

Nous avons pris pour valeur de V_e le volume total désorbé à chaque palier. Les vitesses de désorption qui n'avaient pas été mesurées immédiatement après un prélèvement de gaz, ont été calculées à l'aide des courbes 27. Grâce à ces données réunies dans le tableau XVII, il est possible de construire les courbes de variation du logarithme de la quantité de gaz encore désorbable à la température considérée en fonction du temps (fig. 29) et de la variation de la vitesse de désorption en fonction de la quantité de gaz susceptible de se désorber (fig. 30). On voit tout de suite que l'on n'observe une relation sensiblement linéaire que pour les désorptions isothermes à 160, 175, 200°C, mais non pas pour celles à 100 et 140°. On peut calculer facilement la valeur de k_2/N à ces trois températures, soit à l'aide de la pente des droites de la figure 32, (équ. 3), ou bien en calculant le temps de demi-désorption et en appliquant la formule déjà établie:

$$m_{1/2} = 0,69315 \cdot N/k_2 \quad (10)$$

Ces deux modes de calcul donnent pour k_2/N des valeurs voisines réunies dans le tableau XVIII.

TABLEAU XVIII

Valeurs de k_2/N calculées, aux diverses températures (°C) à l'aide des équations (3) et (10); (ampoule 4).

T	$10^6 \cdot k_2/N$	
	équ. (3)	équ. (10)
160	0,8	1,3
175	0,7	1,2
200	0,6 à 1,4	1,3

TABLEAU XVII

Variation de $V_e - V$ (cm^3), de la vitesse de désorption dp'/dt ($10^{-2}\text{mm}^9/\text{heure}$), et de $\log(V_e - V)$ en fonction du temps t (heures), pour chaque palier de température ($^{\circ}\text{C}$).

100°C				140°C			
t	$V_e - V$	$\log(V_e - V)$	dp'/dt	t	$V_e - V$	$\log(V_e - V)$	dp'/dt
0	49,4	1,693		0	185,3	2,267	
6	38,8	1,588	155	26	141,6	2,151	237
48	19,4	1,287	43	49	116,8	2,067	166
143	0		24	73	99,6	1,998	113
				116	74,1	1,869	62
				128	40,8	1,610	33
				483	0		20

140°C				175°C			
t	$V_e - V$	$\log(V_e - V)$	dp'/dt	t	$V_e - V$	$\log(V_e - V)$	dp'/dt
0	128,8	2,109		0	124,2	2,094	
43	108,9	2,037	65	24	115,5	2,062	55
117	79,8	1,902	49	206	79,6	1,900	48
209	52,3	1,718	42	198	47,2	1,673	31
416	13,5	1,130	20	317	24,4	1,387	24
527	0		19	480	0		19

200°C			
t	$V_e - V$	$\log(V_e - V)$	dp'/dt
0	208,0	2,318	
46	169,8	2,229	104
88	140,8	2,148	86
143	113,0	2,053	69
214	88,0	1,944	48
354	51,7	1,713	35
517	19,2	1,283	27
637	0		20

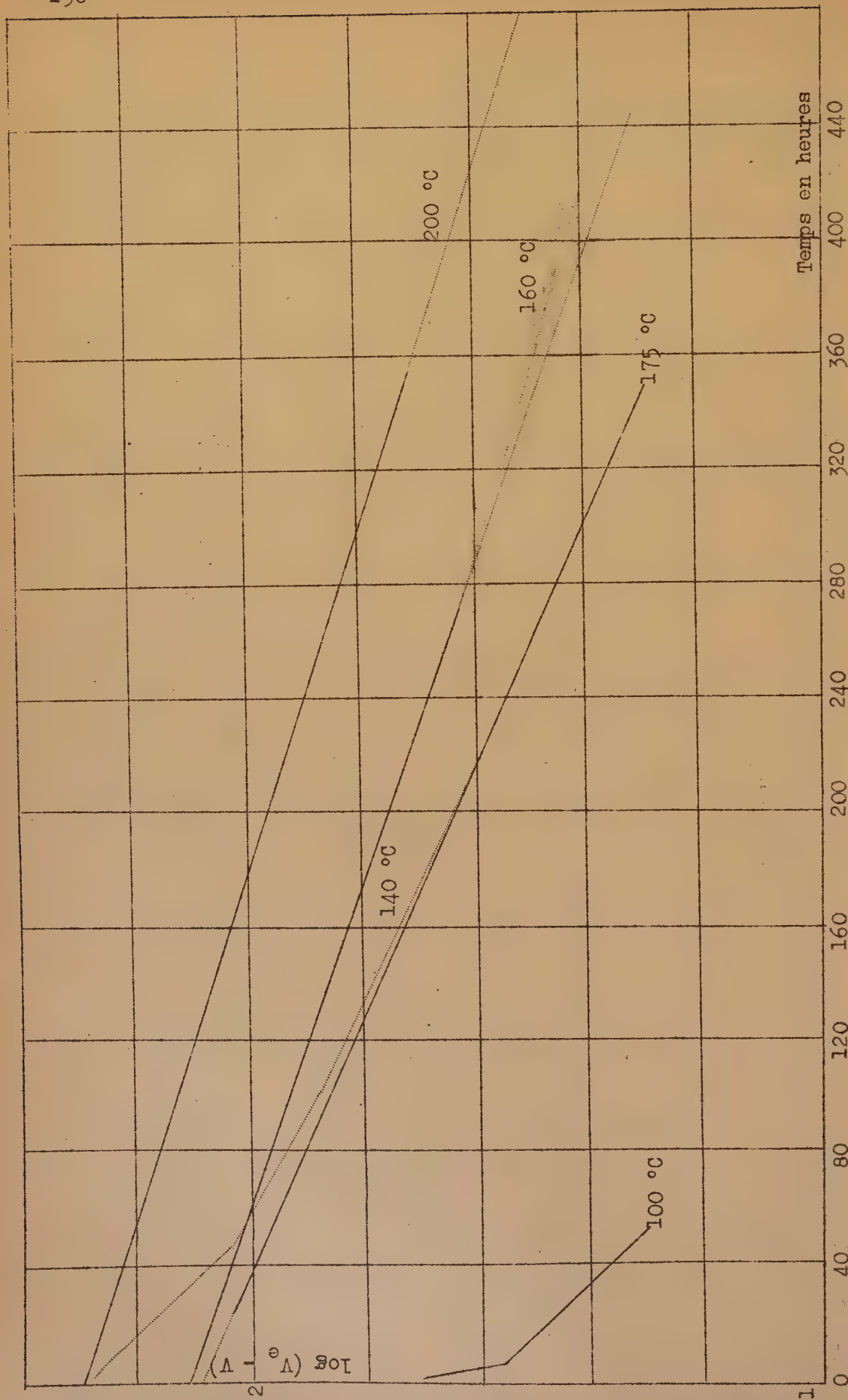


Figure 29 - Variation, à chaque palier de température, du logarithme de la quantité de gaz susceptibles d'être désorbés, en fonction du temps, (essai 4).

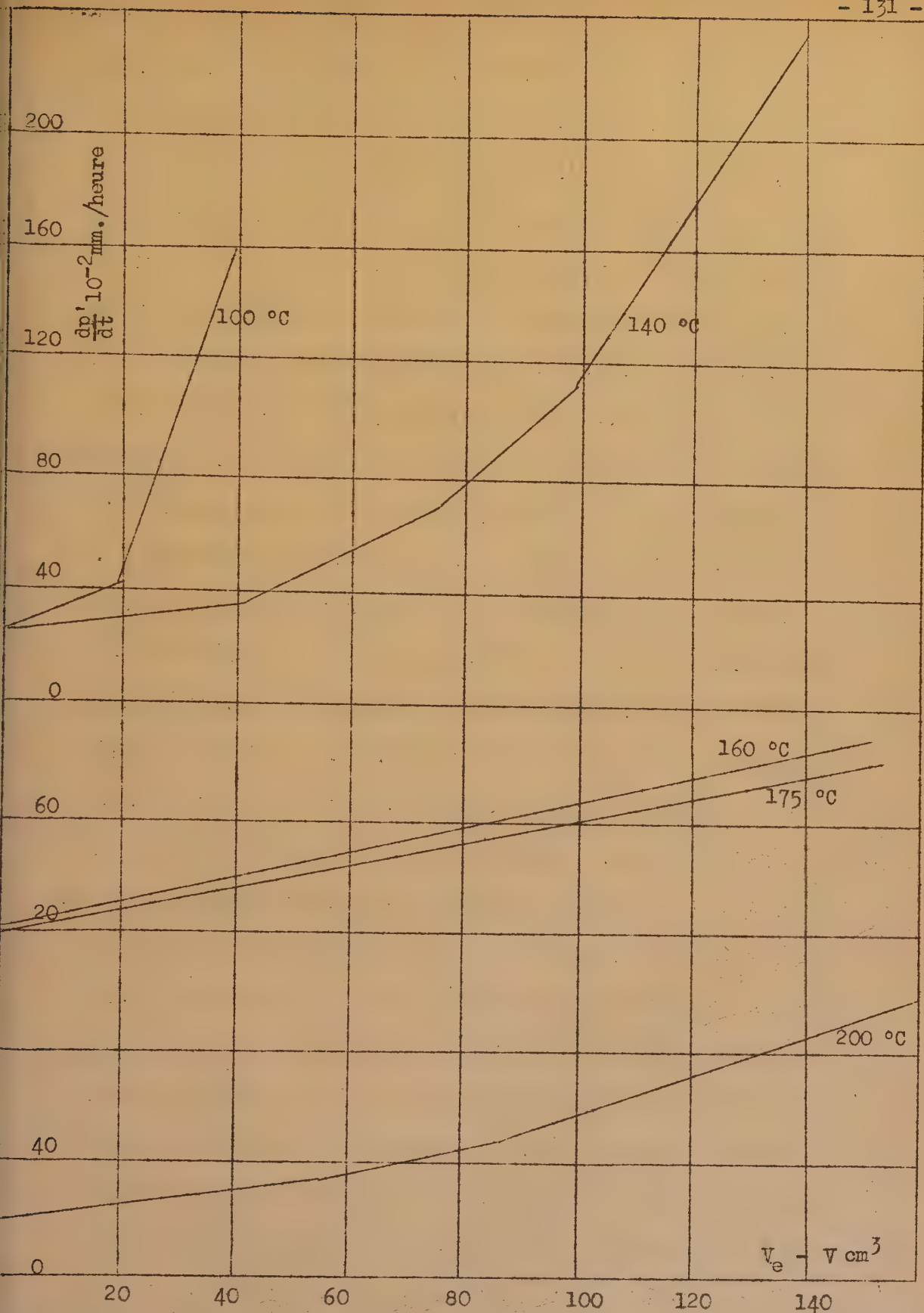


Figure 30 - Variation de la vitesse de désorption en fonction de la quantité de gaz encore désorbable, pour chaque palier de température, (essai 4).

Ces valeurs sont en bon accord. Ainsi que nous l'avions déjà observé, (A.H., B.H.) les désorptions à 160, 175 et 200°C obéissent à la loi du premier ordre. Pour les autres désorptions isothermes précédées de longues montées de température ceci n'est plus vrai. Si l'on compare les valeurs de k_2/N trouvées au cours des désorptions à 160, 175 et 200°C (essai B.H. et essai 4), on constate que les valeurs trouvées dans ce deuxième cas sont dix fois plus faibles. Dans les deux cas, les gaz désorbés contiennent environ 90% d'hydrogène; par ailleurs les énergies d'activation de désorption sont assez voisines les unes des autres pour les mêmes paliers de température. On doit donc attribuer essentiellement les différences observées pour k_2/N à la valeur N , (nombre de molécules adsorbées à saturation), qui est dans un cas, (essai 4), très supérieure à la même valeur dans l'autre cas (B.H.). On constate expérimentalement que dans ces zones de température le volume du désorbat 4 est de 10 à 20 fois supérieur à celui du désorbat B.H.. On voit donc dès à présent qu'après une grande durée de fonctionnement de l'ordre de 170 h., la capacité de sorption du catalyseur semble décuplée sans que, du moins pour les molécules désorbables dans la zone de température de Fischer, les énergies d'activation de désorption aient notablement augmentées.

Composition des gaz recueillis

Désorbat 2 - L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude est présenté dans les tableaux XIX et XX. Le tableau XIX donne la composition de toutes les fractions

TABLEAU XIX

Composition des gaz à l'entrée et à la sortie de l'ampoule 2 au moment où elle a été isolée, et composition des gaz désorbés en fonction de la température (°C): la durée de chaque opération est indiquée en heures; les volumes sont en centimètres cubes.

	T	Durée	Volume	CO ₂ %	CO%	H ₂ %	HC%
Gaz entrant				0	16,2	34,5	47,5
Gaz sortant				0	14,6	31,4	52,0
1° désorpt.	15	0 - 19	16,5	9,0	3,1	3,7	84,2
2° désorpt.	100	0 - 33	22,6	7,0	13,4	66,8	12,6
3° désorpt.	175						
a		0 - 2	66,1	7,9	0	0,4	91,7
b		2 - 6	71,1	14,0	0	28,5	57,5
c		6 - 55	74,5	6,6	0	66,1	27,3
d		55 - 103	67,6	3,5	0	75,4	21,0
e		103 - 169	48,8	2,7	3,5	93,8	0
f		169 - 296	47,8	4,3	2,8	87,7	5,2
a+b		0 - 6	137,2	11,1	0	15,0	73,9
a+b+c		0 - 55	211,5	9,5	0	32,9	57,6
a+b+c+d		0 - 103	279,1	8,1	0	43,2	48,7
a+b+c+d+e		0 - 169	327,9	7,2	0,5	50,8	41,5
a+b+c+d+e+f		0 - 196	375,7	6,9	0,8	55,4	36,9
4° désorpt.	200						
a		0 - 17	22,3	6,1	0	66,0	27,9
b		17 - 40	16,1	9,4	0	75,1	15,5
c		40 - 143	41,0	5,8	4,8	75,2	14,2
d		143 - 212	6,4	10,2	.	77,0	.
a+b		0 - 40	38,3	7,5	0	69,8	22,7
a+b+c		0 - 143	82,3	6,5	2,5	72,8	18,1
a+b+c+d		0 - 212	88,7	6,6	2,4	72,8	17,8

extraites jusqu'à 200°C. A 175 et 200°C les gaz ont été recueillis en plusieurs fractions: a, b, c, ... dont les compositions sont données, puis totalisées successivement pour: a+b , ..., a+b+c+d+e+f, de manière à suivre

TABLEAU XX

Evolution de la composition du volume total V_t (cm³)
des gaz désorbés en fonction de la température (°C) -
(désorbat 2).

T	V_t	CO ₂ %	CO%	H ₂ %	HC%
15	16,5	9,0	3,1	3,7	84,2 (103,6)
100	39,1	7,7	8,9	40,2	42,7 (50,4)
175	414,8	7,0	1,6	54,2	37,4 (47,6)
200	503,5	6,9	1,7	57,3	33,7 (42,2)

N.B. Eau recueillie: 120 mg., soit 149 cm³ de vapeur;
huiles recueillies: a) dans le piège à neige carbonique: 35 mm³,
b) au bas de l'ampoule: 35 mm³

l'évolution du désorbat en fonction du temps. Dans le tableau XX, nous avons donné, en fonction de la température, le volume total désorbé depuis le début de l'extraction à la température ambiante, ainsi que la composition de ce volume total (V_t). Dans les colonnes concernant la teneur en hydrocarbures, le chiffre entre parenthèses indique le pourcentage d'hydrocarbures extraits exprimé en méthane.

Il faut tout d'abord noter la différence de composition, lors du fonctionnement en synthèse, des gaz entrants et sortants, ces derniers étant moins riches en hydrogène et oxyde de carbone. Il faut remarquer que la composition de la phase gazeuse retirée à 15°C est toute différente de celle des gaz sortant de l'ampoule au moment où l'essai de synthèse fut in-

terrompu.

Ceci montre qu'au cours du refroidissement le système continue son évolution, CO et H₂ s'adsorbant, les hydrocarbures passant dans la phase gazeuse.

Remarquons aussi l'importance des volumes gazeux désorbés et des quantités d'eau et d'huile recueillies. Précisons à ce sujet que la totalité de l'eau recueillie et une fraction des huiles ont été retenues dans le piège à -80°, des produits cireux s'amassant également dans le tube capillaire scellé placé au bas de l'ampoule.

Plus de la moitié de la totalité des gaz désorbés est constituée par de l'hydrogène; les hydrocarbures, méthane et homologues, entrent pour le tiers dans la composition du volume total recueilli, tandis que le gaz carbonique n'en représente qu'une faible fraction, et que l'oxyde de carbone est pratiquement négligeable.

L'examen détaillé des produits désorbés montre la prédominance des hydrocarbures sur l'hydrogène à 15°C, alors que c'est l'inverse à 100°C. Le méthane est accompagné d'hydrocarbures supérieurs à 15°, mais non à 100°C. A 175°C, pour les fractions a-b on note une nette prédominance des hydrocarbures (méthane et homologues) sur l'hydrogène, suivie, au fur et à mesure que la désorption se poursuit, d'une diminution importante du méthane accompagnée d'un accroissement de la teneur en hydrogène si bien que finalement l'hydrogène l'em-

porte de beaucoup sur le méthane. Signalons tout de suite qu'un accident a interrompu l'analyse de la fraction d retirée à 200°C. A cette température on a recueilli en tout temps plus d'hydrogène que de méthane (exempt d'homologues).

Notons toutefois que si l'on compare les teneurs en méthane de la dernière fraction retirée à 175°C et de la première fraction retirée à 200°C, on voit que la concentration de ce gaz dans cette dernière est notablement plus forte.

Il est évident que la complexité même de ces résultats rend leur interprétation particulièrement délicate. Cependant cette étude confirme quelques points bien connus du mécanisme de la synthèse Fischer en même temps qu'elle apporte quelques éléments nouveaux.

En particulier il est évident que des quantités notables d'hydrocarbures lourds se sont déposés à la surface du catalyseur. Au cours de la désorption, ces hydrocarbures ont été en partie ou en totalité récupérés sans subir de cracking important.

Nous pensons que la grande quantité des gaz désorbés, même compte tenu des réactions de cracking des molécules hydrocarbonées, réactions qui dans les conditions opératoires n'ont pu manquer de se produire, est la preuve d'une capacité de sorption beaucoup plus grande que celle prévisible d'après

les études antérieures (A.H. ..., A.CH₄...). Au terme de la désorption effectuée à 200°C, le désorbat B.H. était de 106 cm³, celui de B.CH₄ de 56 cm³. Ceci montre clairement l'évolution de l'adsorbat du catalyseur au cours de la synthèse et comment celui-ci peut devenir très important.

Les volumes désorbés ne contiennent pratiquement que de l'hydrogène et des hydrocarbures. D'après les études faites antérieurement il ne fait aucun doute que le gaz carbonique doit provenir de la décomposition de carbonates présents dans le catalyseur. L'absence quasi-totale d'oxyde de carbone qu'il faut d'ailleurs mettre en parallèle avec la présence d'importantes quantités d'eau, indique que l'oxyde de carbone susceptible de s'adsorber sur la surface catalytique est rapidement transformé en eau ou CO₂ et méthane ou groupement méthylène.

Il y a lieu de retenir la présence d'hydrocarbures supérieurs dans la phase gazeuse. Notons toutefois que la présence de ces hydrocarbures peut être attribuée, du moins pour les premières fractions retirées à 175°C, au fait que la montée de température se fait sur l'ampoule isolée. Il est certain que la pression élevée qui règne dans l'enceinte au moment où le palier de température est abordé, favorise la formation de produits hydrocarbonés plus condensés que le méthane, et s'oppose à leur dissociation.

Enfin il importe de signaler la relation étroite qu'il faut établir entre la présence de grandes quantités de méthane présentes dans le désorbat 2 et le fait que l'ampoule a été scellée alors que le catalyseur consommait du méthane.

Désorbat 4 - Une fausse manoeuvre nous a empêchés de recueillir la fraction désorbée à température ambiante et certaines fractions désorbées à 300°C n'ont pu être analysées. L'étude rapide des tableaux XXI et XXII et des courbes correspondantes (fig.31) met en évidence les grandes quantités de gaz désorbés, la forte teneur du désorbat en hydrogène, l'absence du méthane et d'hydrocarbures, et enfin la présence en quantité non négligeable de CO et CO₂.

En outre, on voit que, jusqu'à la désorption de 348°5 comprise, la teneur en hydrogène des gaz désorbés croît sans cesse alors que la teneur en oxyde de carbone et celle en gaz carbonique vont en décroissant. La désorption faite à 450°C, en fournissant un gaz riche en oxyde de carbone et gaz carbonique, perturbe ces variations régulières de la composition du volume total recueilli. Si l'on excepte le volume recueilli à 450°C, ne contenant que peu d'hydrogène, on peut dire que l'ensemble des désorptions effectuées jusqu'à 348°C ont permis de récupérer des volumes gazeux contenant toujours un grand excès d'hydrogène. La proportion de ce gaz dans la totalité des volumes recueillis au cours de ces désorptions, atteint seu-

TABLEAU XXI

Composition des volumes de gaz (cm^3) désorbés à chaque température ($^{\circ}\text{C}$). La durée de chaque opération est indiquée en heures. (Désorbat 4).

T	Durée	V	$\text{CO}_2\%$	$\text{CO}\%$	$\text{H}_2\%$	$\text{CH}_4\%$
100	143	49,4	3,6	35,5	60,5	0,4
140	483	185,3	3,2	6,6	88,0	1,9
160	527	138,8	3,3	9,2	87,4	0
175	480	134,3	2,7	8,9	85,6	2,8
201	637	208,0	2,5	4,7	92,8	0
215	138	66,6	1,7	3,6	94,7	0
230	92	86,2	2,0	3,0	95,0	0
250	121	111,8	2,4	3,3	94,3	0
* 302,5	xx	183,7	1,8	1,8	96,4	0
348,5	xx	128,4	4,0	9,7	86,3	0
450	xx	137,6	18,5	41,1	40,4	0

(*) Ces résultats ne concernent que les premières prises (84 cm^3), les autres n'ayant pas pu être analysées.

TABLEAU XXII

Evolution de la composition du volume total V_t (cm^3) des gaz désorbés en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) - (Désorbat 4).

T	V_t	$\text{CO}_2\%$	$\text{CO}\%$	$\text{H}_2\%$	$\text{HC}\%$
100	49,4	3,5	35,5	60,6	0,4
140	234,7	3,2	12,7	82,3	1,6
160	363,5	3,3	11,5	84,1	1,1
175	487,8	3,1	10,8	84,5	1,5
201	695,8	2,9	9,0	86,9	1,0
215	762,4	2,8	8,6	87,6	0,9
230	848,6	2,7	8,0	88,4	0,8
250	960,4	2,7	7,4	89,1	0,7
302,5	1144,1	2,6	6,5	90,3	0,6
348,5	1272,5	2,7	6,8	89,9	0,6
450	1410,1	4,2	10,2	85,1	0,5

N.B. Eau recueillie dans le piège à neige carbonique: 26 mg., soit 32 cm^3 de vapeur;
huiles recueillies dans le piège à neige carbonique: 20 mm^3

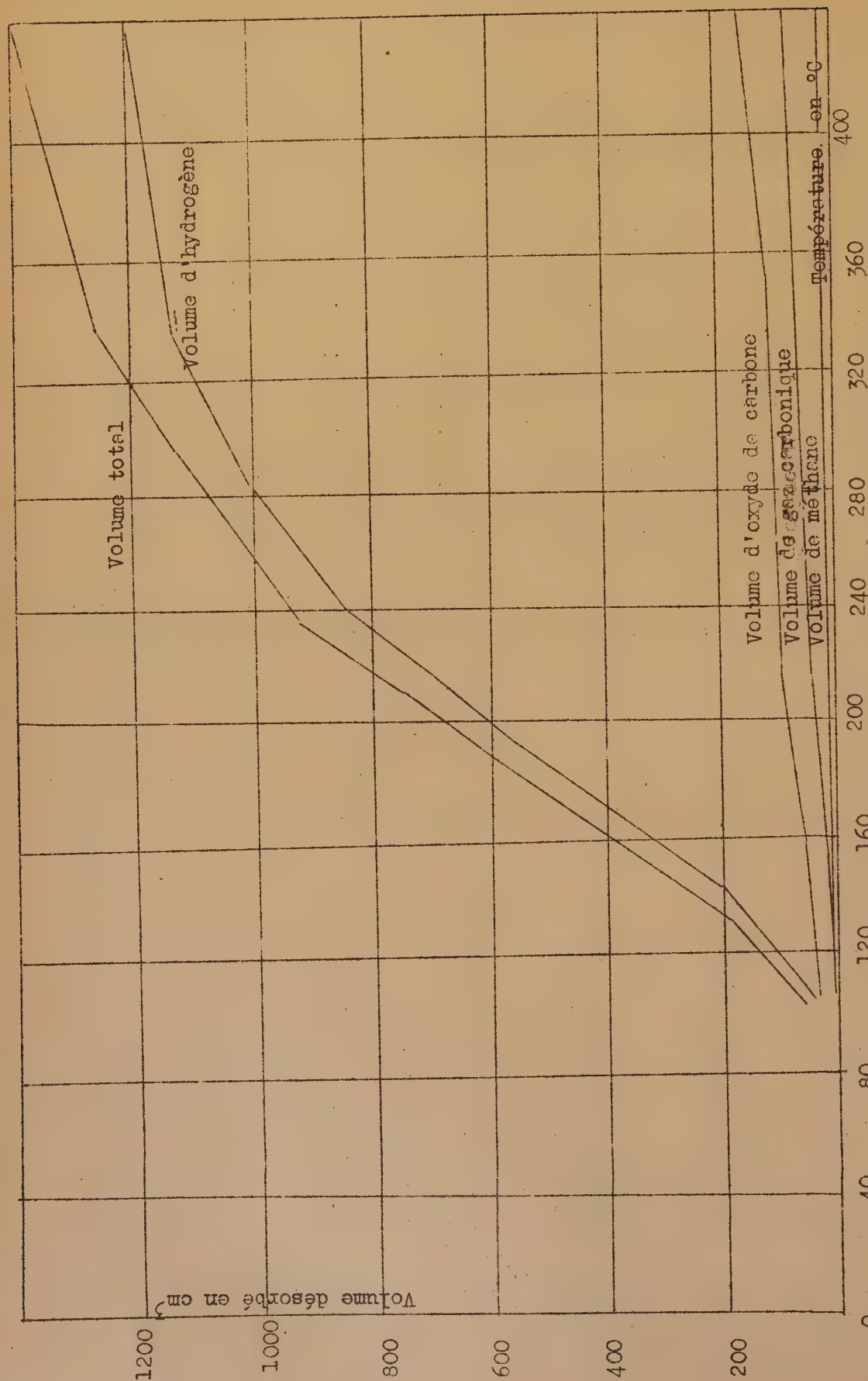


Figure 31 - Volume total et volume de chaque individualité désorbés en fonction de la température, (désorbat 4).

vent 95%. Pour ces mêmes opérations la composition des gaz désorbés ne varie pratiquement pas au cours du temps. Seule la désorption effectuée à 100°C fait exception à cette règle, puisque les premières fractions désorbées alors sont riches en CO_2 et CO , et que ces deux individualités ne représentent qu'un faible pourcentage des dernières fractions recueillies à cette température.

Le désorbat 4 nous fournit donc, comme le désorbat 2, la preuve que le catalyseur est susceptible d'adsorber bien plus de gaz en synthèse que lors d'un traitement par l'hydrogène ou le méthane pur. Mais l'échantillon de catalyseur 4 ne libère pas de méthane, et laisse échapper moins d'eau et moins d'huile. Pour les domaines de température ou la comparaison entre les deux désorbats est possible (tableau XXIII)

TABLEAU XXIII

Comparaison des temps de désorption (heures), des volumes recueillis (cm^3), et de la composition des désorbats 2 et 4.

	t	V	%			
			CO_2	CO	H_2	HC
1/ Total des fractions (Dés. 2	329	398,3	6,8	1,5	56,1	35,7
100 à 175°C incluse) Dés. 4	1634	487,8	3,1	10,8	84,5	1,5
2/ Fractions recueillies à 100°C (Dés. 2	33	22,6	7,0	13,4	66,8	12,6
(Dés. 4	143	49,4	3,6	35,5	60,5	0,4

On remarque que ce même échantillon recèle près de deux fois plus d'hydrogène, beaucoup plus d'oxyde de carbone, un peu moins de CO_2 . Un long traitement en synthèse Fischer se traduit donc par un appauvrissement de

l'adsorbat en produits hydrocarbonés. Perrin a d'ailleurs remarqué qu'au moment où ce catalyseur a été isolé, il ne consommait ni ne formait plus de méthane depuis 24 heures. En outre, s'il y a eu dégradation de molécules hydrocarbonées lors des désorptions de l'ampoule 4, cela n'a pas entraîné la formation de méthane mais exclusivement d'hydrogène. Par contre, la capacité de sorption du catalyseur en hydrogène a été très sensiblement accrue. La présence de grandes quantités d'hydrogène sur le catalyseur est probablement en rapport avec la diminution de la quantité de gaz carbonique dans les phases gazeuses retirées jusqu'à 200°C. Une partie du gaz carbonique a pu être transformé en oxyde de carbone, mais cela ne suffit pas à expliquer la différence des quantités de CO présentes dans les désorbats 2 et 4. La présence de 9 fois plus d'oxyde de carbone en 4 indique que la réactivité de ce gaz a diminué; il se fixe sur le catalyseur sans être transformé en méthane ou groupement méthylène. Cette observation est corroborée par le fait que l'on recueille très peu d'eau. Comme précédemment, nous pensons devoir attribuer la présence de CO₂ dans les gaz recueillis à la décomposition de carbonates présents dans la masse de contact.

L'ensemble des résultats obtenus au cours des désorptions successives d'un catalyseur ayant fonctionné en synthèse Fischer, nous a permis de constater

qu'au cours des montées de température, quelle que soit la complexité des mélanges gazeux désorbés, la désorption s'effectuait selon un processus simple obéissant aux lois déduites des conceptions de Langmuir. En outre les désorptions isothermes, à condition d'être consécutives à une faible montée de température, suivent la loi du premier ordre.

La capacité de sorption du catalyseur devient très grande durant la synthèse et dépasse de beaucoup celle de catalyseurs maintenus longtemps dans un courant d'hydrogène ou de méthane. En conséquence, les temps de désorption nécessaires à chaque palier pour avoir une vitesse de désorption faible deviennent extrêmement longs.

Nous avons pu déceler, grâce à cette étude, deux étapes distinctes du vieillissement du catalyseur fonctionnant en synthèse. La première étape est caractérisée par la présence dans la phase adsorbée de quantités importantes de méthane, d'hydrocarbures supérieurs et d'hydrogène, comme par une grande réactivité de l'oxyde de carbone. La seconde étape, celle du vieillissement, se traduit par un accroissement sensible de l'hydrogène dans la phase adsorbée du catalyseur, la disparition complète du méthane, la diminution très sensible des hydrocarbures présents et par une réactivité très atténuée de l'oxyde de carbone. On conçoit que dans de telles conditions le rendement du catalyseur en produits de synthèse décroisse rapidement.

RESUME et CONCLUSIONS

L'ensemble des recherches que nous avons menées dans le but d'étudier la phase adsorbée d'un catalyseur montre comment l'emploi de cette technique particulière d'investigation peut apporter une contribution utile à l'étude du mécanisme de la synthèse réalisée sur ce catalyseur.

1 - Technique opératoire - Ce travail a exigé la mise au point d'une méthode de désorption en pompage continu par paliers de température depuis la température ambiante jusqu'à 450°C. Dans le cas de faibles volumes recueillis, l'analyse des gaz-désorbés a été effectuée au micro-analyseur grâce à une technique spécialement étudiée.

2 - Essais réalisés - Les études d'adsorbat ont porté sur divers échantillons d'un même catalyseur préalablement soumis à des traitements différents. Nous avons étudié successivement un échantillon fraîchement réduit, puis divers échantillons maintenus après réduction dans un courant d'hydrogène ou de méthane, enfin la phase adsorbée de catalyseur du même type ayant fonctionné en synthèse Fischer. Le traitement thermique sous vide a été également appliqué au catalyseur brut.

3 - Etude cinétique - L'étude cinétique du phénomène de désorption au cours des montées de température per-

met de calculer l'énergie d'activation de désorption des molécules fixées sur le catalyseur. Cette méthode de calcul s'est révélée valable dans tous les cas, même quand les gaz désorbés sont des mélanges complexes. Les énergies ainsi calculées prouvent que les molécules d'un même gaz adsorbées sur le catalyseur ne sont pas toutes fixées avec la même force. Dans le cas de l'hydrogène, l'énergie d'activation de désorption varie de 15.000 cal./mole, à 29.000 cal./mole. Cette observation vient corroborer celle de l'existence de plusieurs types de plages actives sur la masse de contact.

Ces conséquences de l'existence de plusieurs types de plages se retrouvent au cours de la désorption isotherme. Celle-ci suit une loi du premier ordre, si elle est consécutive à brève montée de température; sinon la désorption n'obéit pas à une loi simple, ce qui n'est explicable que par l'hétérogénéité du catalyseur. Ces constatations ont été faites dans tous les cas étudiés et semblent indépendantes de la nature et du volume de l'adsorbat.

4 - Etude du catalyseur traité par l'hydrogène - Les désorbats de catalyseurs maintenus dans un courant d'hydrogène, à la température de réduction (450°) et à celle de la synthèse (175°) sont essentiellement constitués par ce gaz. On a cependant décelé la présence de gaz carbonique, d'oxyde de carbone et de méthane. Le

volume d'hydrogène adsorbé est beaucoup plus grand après le traitement à 175°C qu'en fin de réduction; par contre, la durée du passage à 175°C semble avoir peu d'influence sur la capacité de sorption.

L'étude de la phase adsorbée d'un catalyseur "vieilli" par adsorptions et désorptions successives de méthane, puis mis ensuite en contact avec l'hydrogène, a permis de préciser certains aspects de ce vieillissement. La capacité de sorption du catalyseur est sensiblement diminuée. Pour les mêmes domaines de température, l'énergie d'activation de désorption demeure par contre inchangée; la nature de la liaison hydrogène-centre actif n'est donc pas altérée. Il n'a pas été possible de déceler l'hydrogénation du carbone déposé.

5 - Etude du catalyseur réduit, traité par le méthane

L'étude de l'adsorbat de catalyseurs maintenus dans un courant de méthane a démontré que l'hétérogénéité des gaz désorbés ne modifie pas le caractère homogène du processus cinétique de désorption en température croissante. Bien que les mélanges gazeux retirés soient complexes, il est possible de calculer l'énergie d'activation de désorption des molécules extraites. Cette observation est également valable pour la désorption de catalyseurs ayant fonctionné en synthèse.

Cette étude a permis de mettre en évidence que

la capacité de sorption du catalyseur est nettement moindre vis à vis du méthane que pour l'hydrogène. Par contre l'énergie d'activation de désorption de la molécule de méthane est notablement plus élevée.

Le mode opératoire choisi ($B.CH_4$), met directement en évidence le cracking du méthane et l'existence en phase adsorbée de radicaux libres susceptibles de donner naissance, par désorption, à des hydrocarbures autres que CH_4 . Il n'est pas possible de savoir si le cracking est accompagné ou non de carburation du catalyseur. Le carbone déposé ou combiné diminue sensiblement la capacité de sorption du catalyseur vis à vis de l'hydrogène sans affecter la nature des liaisons unissant l'hydrogène à la masse de contact.

Le désorbat des catalyseurs traités par le méthane contient de grandes quantités de gaz carbonique, comme si la présence de méthane favorisait la décomposition des carbonates présents. En fait, ce ne sont que phénomènes énergétiques: l'hydrogène adsorbé exige pour quitter la surface active dans nos conditions opératoires de 15.000 à 29.000 cal./mole, le méthane, 23.000 à 37.000 cal./mole. L'étude du catalyseur brut montre que l'énergie d'activation de la décarbonatation de nos masses de contact varie de 29.000 à 50.000 cal./mole. Le gaz carbonique n'apparaît dans les gaz retirés de l'ampoule étudiée que lorsque l'énergie d'activation calculée atteint au minimum 29.000 cal./mole c'est à dire

de 300 à 450°C dans le cas de la désorption du catalyseur traité par l'hydrogène, et à température beaucoup plus basse dans le cas de catalyseurs ayant été maintenus dans un courant de méthane.

6 - Traitement sous vide du catalyseur brut - Cette étude apporte la preuve certaine de la présence de carbonates dans le catalyseur. Elle démontre que la décarbonatation n'est pas totale en fin du traitement réducteur à 450°C. Sous les pressions utilisées les déshydratations et décarbonatations se produisent principalement entre 200 et 300°C.

7 - Etude de catalyseurs ayant fonctionné en synthèse
Cette étude nous a conduit à un ensemble de résultats dont l'interprétation est parfois délicate.

Nous avons constaté que, quelle que soit la complexité du mélange gazeux désorbé, la désorption au cours des montées de température s'effectue encore selon un processus simple déduit des lois de Langmuir. Les désorptions isothermes suivent également une loi de premier ordre si elles sont consécutives à une brève montée de température.

La capacité de sorption du catalyseur ayant fonctionné en synthèse Fischer pendant des temps assez longs, devient très grande. Mais il faut admettre que de nombreuses réactions secondaires prennent naissance au cours de la désorption, ne serait-ce, par exemple,

que le cracking des hydrocarbures lourds déposés sur la masse de contact. Le vieillissement du catalyseur ayant fonctionné en synthèse se traduit dans le cas étudié par un accroissement sensible de la teneur du désorbat en hydrogène et oxyde de carbone, en même temps que par la disparition du méthane. La capacité de sorption du catalyseur ainsi vieilli apparaît décuplée par rapport à celle du même catalyseur fraîchement réduit mais les réactifs mis en présence, (H_2 , CO), semblent ne plus pouvoir se transformer en hydrocarbures.

En essayant d'étudier la phase adsorbée de catalyseurs de synthèse Fischer ayant subi des traitements divers après réduction à $450^\circ C$, nous abordions un problème délicat à bien des égards. Ce problème n'ayant été que très peu étudié auparavant nous n'avions pratiquement aucune indication susceptible de nous guider dans l'établissement de notre programme d'investigation.

A l'examen des résultats que nous venons de résumer, il est clair que la méthode de travail mise au point permet d'étudier à la fois l'aspect cinétique du processus de désorption dans la gamme de température désirée et la composition des gaz désorbés. Par là elle est susceptible de fournir sur la désorption des gaz présents sur la masse de contact le maximum de renseignements. Elle présente l'inconvénient d'obliger l'expérimentateur à des essais de très longue durée.

Dans le choix des essais effectués, par souci

d'homogénéité nous nous sommes astreint d'étudier toujours le même catalyseur ayant subi après réduction des traitements variés. Selon la nature de ceux-ci l'interprétation des résultats acquis est plus ou moins aisée. Les études du catalyseur brut, du catalyseur fraîchement réduit ou plongé dans un courant d'hydrogène, sont celles de phénomènes suffisamment simples pour conduire à des résultats dont l'interprétation se fait sans ambiguïté. L'adsorption du méthane introduit dans l'étude de la désorption des facteurs nouveaux rendant l'interprétation plus délicate. Enfin les mesures effectuées au cours de la désorption de catalyseurs ayant fonctionné en synthèse Fischer conduisent à de nombreux résultats qu'il nous a été d'autant plus difficile de relier entre eux que les deux essais que nous avons effectués, l'ont été dans des conditions quelque peu différentes. C'est d'ailleurs là une difficulté commune à toutes les méthodes d'investigation des catalyseurs lorsqu'on dépasse le stade de l'étude des processus élémentaires.

Tout nouveau travail inspiré de celui résumé ici, devra se limiter avec profit aux expériences dont les résultats sont aisés à interpréter. A la lumière des conclusions précédentes, il est évident qu'une étude des désorbats d'une série de catalyseurs de composition différente, ou élaborés selon des méthodes différentes, tous maintenus dans un courant d'hydrogène ou de méthane

ne doit permettre de différencier chaque masse de contact par sa gamme d'énergies d'activation et sa capacité de sorption vis à vis de chacun de ces réactifs.

Il va sans dire que de telles recherches doivent s'insérer, comme ce fut le cas pour les nôtres, dans un programme plus vaste d'investigations ne laissant plus dans l'ombre, dans toute la mesure du possible, aucun des aspects du catalyseur et de son activité en synthèse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- 1 - FISCHER & TROPSCH, Brennst. Ch., 1923, t.4, p. 276,
1924, t.5, p. 201,
1925, t.6, p. 265,
1926, t.7, p. 97.
- 2 - BENTON & WHITE, J. Am. Chem. Soc., 1930, t.52, p. 2325.
- 3 - TAYLOR, J. Am. Chem. Soc., 1931, t.53, p. 578.
- 4 - TAYLOR, J. Chim. Phys., 1937, t. 34, p. 529.
- 5 - MORIKAWA, BENEDICT & TAYLOR, J. Am. Chem. Soc.,
1935, t.57, p. 591.
- 6 - MORIKAWA, BENEDICT & TAYLOR, J. Am. Chem. Soc.,
1936, t.58, p. 1445-1449.
- 7 - TAYLOR, MORIKAWA & BENEDICT, J. Am. Chem. Soc.,
1935, t. 57, p. 2735.
- 8 - MORIKAWA, BENEDICT & TAYLOR, J. Am. Chem. Soc.,
1936, t.58, p. 1795-1800.
- 9 - MORIKAWA, TRENNER & TAYLOR, J. Am. Chem. Soc.,
1937, t.59, p. 1103-1111.
- 10 - CRAXFORD & RIDEAL, J. Chem. Soc., 1939, p. 1604.
- 11 - PRETTE, Cahiers Phys., 1941, t.1, p. 73.
- 12 - PRETTE, EICHNER & PERRIN, C.R., 1947, t. 224, p. 278.
- 13 - PERRIN, Thèse, Lyon, 1948.
- 14 - CRAXFORD, Fuel in Sci. and Pract., 1947, t.26, p. 119.
- 15 - PEASE, J. Am. Chem. Soc., 1923, t.45, p. 1195.
- 16 - MARKHAM & BENTON, J. Am. Chem. Soc., 1931, t.53, p.497.
- 17 - NETTER, Mém. Services Chimiques, 1946, t.32, p. 299.
- 18 - GOEPFERT, Thèse, Lyon, 1947.
- 19 - WEAVER & SHEPHERD, J. Am. Chem. Soc., 1928, t.50, p. 1829.
- 20 - HAAS, J. Am. Chem. Soc., 1919, t.41, p. 53.
- 21 - REAVE, J. Chem. Soc., 1924, t. 125, p. 1946.
- 22 - CHRISTIANSEN, J. Am. Chem. Soc., 1925, t.47, p. 109.

- 23 - HOFFMAN, Z. Anal. Chem., 1930, t. 80, p. 435.
- 24 - BLACET & HELLMANN, J. Am. Chem. Soc., 1942, t. 64, p. 889.
- 25 - BLACET & LEIGHTON, Ind. Eng. Chem. (A.E.),
1931, t. 3, p. 266.
- 26 - BLACET ET LOEFFLER, J. Am. Chem. Soc., 1942, t. 64, p. 893.
- 27 - BLACET & LU VALLE, J. Am. Chem. Soc., 1939, t. 61, p. 273.
- 28 - BLACET, MAC DONALD & LEIGHTON, Ind. Eng. Chem. (A.E.),
1933, t. 5, p. 272.
- 29 - BLACET & MAC DONALD, Ind. Eng. Chem. (A.E.),
1934, t. 6, p. 334.
- 30 - BLACET, SILLERS & BRAEDEL, Ind. Eng. Chem. (A.E.),
1940, t. 12, p. 356.
- 31 - BLACET & VOLLMAN, Ind. Eng. Chem. (A.E.),
1937, t. 9, p. 44.
- 32 - SEEVERS & STORMONT, Ind. Eng. Chem. (A.E.),
1937, t. 9, p. 39.
- 33 - SWEARIGEN, GERBES & ELLIS, Ind. Eng. Chem. (A.E.),
1933, t. 5, p. 369.
- 34 - TROESCH, J. Chim. Phys., 1950, t. 47, p. 148.
- 35 - PRETTRE & GOEPFERT, C.R., 1947, t. 225, p. 681, 737.
- 36 - TROESCH, J. Chim. Phys., 1950, t. 47, p. 145.
- 37 - TROESCH - J. Chim. Phys., 1950, t. 47, p. 274.
- 38 - ETINBURG, Usesoyuz. Nauch. - Issledovatel. Inst. Zhiron.
1937, p. 1.
- 39 - PRASAD & TENDULKAR, J. Chem. Soc., 1931, t. 1, p. 1403.
- 40 - TURKEVITCH & TAYLOR, J. Am. Chem. Soc.,
1934, t. 56, p. 2254.
- 41 - TAYLOR & TAYLOR, J. Am. Chem. Soc., 1939, t. 61, p. 503.
- 42 - KEMBALL & TAYLOR, J. Am. Chem. Soc., 1938, t. 60, p. 345.
- 43 - SCHEFFER, DOKKUM & Al., Rec. Trav. P.B.,
1926, t. 45, p. 803.

- 44 - SCHMIDT, Z. Anorg. Chem., 1933, t.216, p. 85.
- 45 - MORIKAWA, BENEDICT & TAYLOR, J. Am. Chem. Soc.
1936, t.58, p. 1875.
- 46 - GOEPFERT, C.R., 1947, t.24, p.340.
- 47 - KUBOKAWA, Rev. Phys. Chem. Japan, 1938, t.12, p. 157.
- 48 - PERRIN, C.R., 1948, t.227, p. 476.
- 49 - PERRIN J. Chim. Phys., 1950, t.47, p. 262.
- 50 - TEICHNER, C.R., 1948, t.227, p. 478.
- 51 - TRAMBOUZE, J. Chim. Phys., 1950, t.47, p. 258.
- 52 - TRAMBOUZE, C.R., 1948, t.227, p. 971.
- 53 - LEFORT, C.R., 1848, t.27, p. 268.
- 54 - CLOUTIER, PELLETIER & GAGNON, Trans. Roy. Soc. Can.
1936, t.33, p; 149.
- 55 - ROTH, Kolloid Z., 1936, t.76, p. 149.
- 56 - ROTH, Kolloid Z., 1935, t.71, p. 293.
- 57 - Tables Françaises de constantes, 1926.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION -</u>	Pages
Méthodes d'investigation des catalyseurs de synthèse Fischer Tropsch	5
<u>CHAPITRE PREMIER -</u>	
Etudes technique et théorique de la dé- sorption	13
<u>CHAPITRE SECOND -</u>	
Appareillage et technique analytiques	26
<u>CHAPITRE TROISIEME -</u>	
Etude de la phase adsorbée de catalyseurs plongés après réduction dans un courant d'hydrogène	39
<u>CHAPITRE QUATRIEME -</u>	
Etudes de la désorption de catalyseurs Fischer Tropsch plongés après réduction dans un courant de méthane.....	62
<u>CHAPITRE CINQUIEME -</u>	
Influence de l'adsorption du méthane sui- vie de sa désorption sur l'aptitude ad- sorbante du catalyseur vis à vis de l'hy- drogène	87
<u>CHAPITRE SIXIEME -</u>	
Traitement thermique sous vide de cataly- seurs de synthèse Fischer Tropsch n'ayant pas subi de traitement réducteur.....	99
<u>CHAPITRE SEPTIEME -</u>	
Etude de la phase adsorbée de catalyseurs de synthèse Fischer Tropsch ayant fonc- tionné en synthèse	116
<u>RESUME & CONCLUSIONS -</u>	124
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -</u>	152

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté.

PROPRIETES FOUILLANTES DES BRAIS VIS A VIS
DES COKES ET GRAPHITES

Vu :
Les membres du Jury,

M. PRETTE
R. BERNARD
J. COLONGE

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences

F. DOUIN

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 25-3 1952

Le Recteur,

A. ALLIX

240. Del 0020000

